N° d'ordre : 269

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

BERNARD POULIGNY
INGÉNIEUR E.S.O.

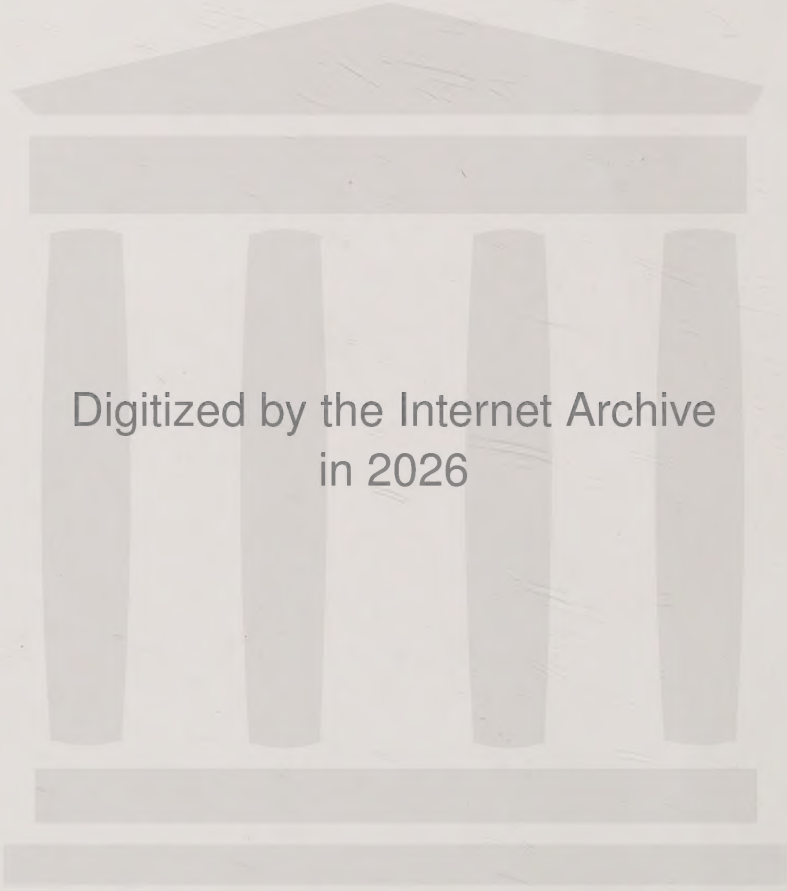
Réorientations moléculaires coopératives au sein des phases isotropes des nématogènes.

Soutenue le 30 septembre 1978 devant la Commission d'examen

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur à l'Université de Bordeaux I ..... Président

P. BOTHOREL, Professeur à l'Université de Bordeaux I .....
S. KIELICH, Professeur à l'Université de Poznan (Pologne) .....
J. PROST, Chargé de Recherches au C.N.R.S., Docteur es Sciences . } Examinateurs
F. BOISARD, Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique .....
J.-R. LALANNE, Maître-Assistant agrégé, Docteur es Sciences .....

1978


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549628_0010

N° d'ordre : 269

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

BERNARD POULIGNY
INGÉNIEUR E.S.O.

Réorientations moléculaires coopératives au sein des phases isotropes des nématogènes.

Soutenue le 30 septembre 1978 devant la Commission d'examen

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur à l'Université de Bordeaux I ..... Président

P. BOTHOREL, Professeur à l'Université de Bordeaux I .....
S. KIELICH, Professeur à l'Université de Poznan (Pologne) .....
J. PROST, Chargé de Recherches au C.N.R.S., Docteur es Sciences . } Examinateurs
F. BOISARD, Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique .....
J.-R. LALANNE, Maître-Assistant agrégé, Docteur es Sciences .....

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

M. le Professeur A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, m'a accueilli au Centre de Recherche Paul Pascal et m'a permis d'intégrer le cadre des chercheurs. Je lui en suis profondément reconnaissant et suis heureux de lui exprimer mon respectueux attachement.

M. J.R. LALANNE m'a proposé le sujet de cette thèse et a guidé mes premiers pas de chercheur. Sa compétence, son dynamisme et le vif intérêt qu'il a toujours manifesté vis à vis de mon travail, ont été déterminants dans la progression de mes recherches. Je tiens à l'en remercier très sincèrement.

M. le Professeur P. BOTHOREL, qui m'a accueilli dans le groupe qu'il dirige, M. le Professeur S. KIELICH et M. F. BOISARD, Ingénieur au CESTA, m'ont fait l'honneur d'accepter de participer au jury de cette thèse : je les en remercie vivement.

Bien des parties de ce mémoire sont empreintes des précieux conseils que j'ai toujours pu trouver auprès de M. J. PROST , qui de plus a accepté de juger ce travail : je lui exprime ma profonde gratitude.

Mes remerciements iront également à M. J.J. PIAUD, à M.G. GABRIEL, qui m'a initié aux techniques de la Résonance Magnétique Nucléaire, à MM. B. LEMAIRE et J.P. MANCEAU, dont j'ai sollicité la compétence et la gentillesse à chaque fois qu'il s'est agi d'utiliser l'ordinateur du Centre.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à mon camarade B. MARTIN, dont l'aide m'a souvent été précieuse et à M. C. COULON, qui m'a fait connaître la démonstration du théorème de fluctuation - dissipation présentée en annexe.

Je n'oublierai naturellement pas l'ensemble des services techniques du laboratoire, dont j'ai apprécié la qualité du travail. Qu'il me soit permis de mentionner Mlle S. SALIN et M. J. MOINEAU pour le soin et la diligence qu'ils ont apporté à la réalisation de ce mémoire.

REORIENTATIONS MOLECULAIRES COOPERATIVES AU SEIN DES PHASES ISOTROPES DES NEMATOGENES

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I - LE PROBLEME POSE

I - MODELE DE LANDAU-DE GENNES DE LA TRANSITION NEMATIQUE ISOTROPE

II - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX PUBLIES

a) Aspect dynamique

b) Aspect statique

III - ENONCE DU PROBLEME

II - CONSIDERATIONS EXPERIMENTALES

I - LE MONTAGE D'EFFET KERR OPTIQUE

1 - Le laser inducteur

2 - Le laser d'analyse et la détection

3 - Le composé étudié : le NEMATEL 105

4 - Le montage d'Effet Kerr Optique

a) l'onde inductrice

b) la régulation en température

c) l'onde d'analyse

d) l'enregistrement des signaux

e) superposition

f) linéarité du montage et absorption du NEMATEL 105

g) proportionnalité de la biréfringence induite à E_I^2

II - MESURE DU TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAL DU NEMATEL 105 EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

1 - Réglages de l'appareil

2 - La régulation en température de l'échantillon

3 - Préparation de l'échantillon

4 - Mesure de T_1

III - ANALYSE DES DONNEES ET RESULTATS

I - EFFET KERR OPTIQUE

1 - Mesure du temps de relaxation orientationnelle

2 - Mesure des variations thermiques de la constante de Kerr

a) Méthode "des sommets"

b) Méthode "$\int\sqrt{S}$ "

c) Méthode "$\int S$"

d) Conclusion

3 - Mesure de la valeur absolue de la constante de Kerr

4 - Détermination des coefficients a, b,c du développement de LANDAU

II - MESURE DU TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAL DU NEMATEL 105 EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

IV - LE COMPORTEMENT "ANORMAL" DE LA CONSTANTE DE KERR : DISCUSSION

I - CRITIQUE DE NOS HYPOTHESES

1 - Caducité du modèle de LANDAU-DE GENNES au voisinage de T_K

2 - Influence des termes d'ordres 3 et 4 sur la biréfringence induite

3 - Influence du couplage aux gradients de vitesses

4 - Influence des termes élastiques

5 - Autres effets

6 - Conclusion

II - L'EXISTENCE PROBABLE D'UNE CONTRIBUTION SUPPLEMENTAIRE

1 - Aspect statique

2 - Aspect dynamique

3 - Les résultats obtenus par d'autres chercheurs et venant à l'appui de notre hypothèse

a) Diffusion Rayleigh Dépolarisée dans la phase isotrope du NEMATEL 105

b) Les expériences d'Effet Kerr Statique et de Biréfringence Magnétique réalisées par J.C. FILIPPINI et Y. POGGI

4 - Une possible interprétation microscopique

5 - Conclusion

CONCLUSION

INTRODUCTION

La phase isotrope d'un cristal liquide est un milieu macroscopiquement désordonné : à l'échelle des volumes et des temps accessibles à nos sens, la ressemblance est totale avec un liquide ordinaire.

En fait, localement et à un temps donné, il existe des corrélations d'orientation intermoléculaires dont l'extension et la durée de vie croissent considérablement au voisinage de la transition isotrope - nématique.

La Diffusion Rayleigh et l'Effet Kerr Optique sont des moyens particulièrement bien adaptés à l'étude de l'amplitude et de la dynamique de ces corrélations, et, par voie de conséquence, à la mise à l'épreuve de la théorie de la transition isotrope - nématique, présentée par DE GENNES en 1971 et que nous rapellerons au chapitre I.

Celle-ci prévoit qu'en phase isotrope, l'intensité de la lumière diffusée, comme l'amplitude et le temps de relaxation de la biréfringence induite par un champ électrique varient en fonction de la température comme $(T-T^*)^{-\alpha}$:

- T^* *est une température virtuelle de transition du second ordre, légèrement inférieure à la température vraie* T_K *de la transition isotrope - nématique, qui elle, est faiblement du premier ordre ;*

- α *est un coefficient critique, égal à 1, dans une théorie de champ moyen comme celle de MAIER et SAUPE.*

Plusieurs chercheurs ont depuis publié des résultats expérimentaux en excellent accord avec cette loi pour $\alpha = 1$. Cependant des valeurs de α inférieures à 1 ont, semble-t-il, été observées dans certains cas isolés : en particulier, J. PROST et J.R. LALANNE ont indiqué, en 1971, que la constante de Kerr du MBBA variait comme $(T-T^*)^{-0,5}$.

Cette *"anomalie"* n'ayant pas reçu d'explication valable, et certains ayant tenté de l'attribuer à des insuffisances expérimentales, il nous a été demandé de reprendre le travail de PROST et LALANNE en l'améliorant sur un certain nombre de points techniques.

La mise au point de notre montage, ses caractéristiques et celles du composé utilisé, le NEMATEL 105, seront exposées au chapitre II.

Au chapitre III, nous examinerons les validités de quelques méthodes de dépouillement différant par leurs principes et présenterons nos résultats concernant la constante de Kerr du NEMATEL 105 en phase isotrope, le temps de relaxation de la biréfringence induite et les valeurs numériques de certains coefficients de base de la théorie de DE GENNES.

De plus, nous compléterons l'étude de la relaxation orientationnelle en Effet Kerr Optique par celle du temps de relaxation longitudinal en Résonance Magnétique Nucléaire : nous montrerons, en particulier, comment les données fournies par ces deux techniques peuvent être reliées par un modèle simple, que nous décrirons dans la seconde partie du chapitre III.

Enfin, le chapitre IV sera consacré à la discussion du comportement en fonction de la température de la constante de Kerr Optique des cristaux liquides en phase isotrope. En particulier, nous proposerons une explication de l'écart à la loi de champ moyen parfois observé.

I - LE PROBLEME POSE

I - MODELE DE LANDAU-DE GENNES DE LA TRANSITION NEMATIQUE ⇄ ISOTROPE

On décrit ordinairement la phase nématique d'un cristal liquide comme constituée d'un ensemble de molécules anisotropes dont les centres de gravité sont répartis au hasard mais dont les grands axes sont orientés préférentiellement suivant une même direction. Macroscopiquement, le milieu de symétrie $C_{\infty h}$, est uniaxe.

On peut alors définir un paramètre d'ordre mesurant la qualité du couplage orientationnel entre les molécules. Plusieurs observations expérimentales {1} {2} {3} ont montré que les moments dipolaires moléculaires étaient peu ou pas couplés. Le cristal présente donc une symétrie quadrupolaire. Dans ces conditions, DE GENNES {4} a proposé la définition suivante d'un paramètre d'ordre microscopique $Q_{ij}^{\alpha\beta}$:

$$Q_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3\, i_\alpha i_\beta - \delta_{\alpha\beta}\, \delta_{ij} \rangle$$

où i, j, k désignent trois vecteurs orthonormés que l'on choisira, par commodité, parallèles aux axes principaux de polarisabilité de la molécule. δ est le symbole de Kronecker.

Les indices α, β désignent les composantes de i,j,k suivant les axes x,y,z d'un référentiel lié au laboratoire.

La moyenne <> est effectuée sur un volume *"macroscopiquement petit."*

Dans le cas du nématique, uniaxe, si on choisit z parallèlement à l'axe optique du milieu, les seules composantes non nulles du tenseur $Q_{ij}^{\alpha\beta}$ sont :

$$\begin{cases} Q_{ij}^{zz} = Q_{ij} \\ Q_{ij}^{xx} = Q_{ij}^{yy} = -\frac{1}{2} Q_{ij} \end{cases}$$

Et, plus commodément, on pourra écrire :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} S \left(3 n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta}\right)$$

où n est un vecteur unitaire parallèle à l'axe optique local et S le paramètre d'ordre scalaire :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2\Theta - 1 \rangle \qquad (1)$$

Θ est l'angle entre n et la direction de plus grande polarisabilité moléculaire.

Au-delà d'une certaine température T_K, S s'annule discontinuement et le milieu devient macroscopiquement isotrope. En conséquence de cette rupture de symétrie {5}, la transition nématique-isotrope est de premier ordre et présente, corrélativement, une chaleur latente.

Lorsque T tend vers T_K par valeurs supérieures, des fluctuations se développent donnant lieu à un ordre non nul localement et à un instant donné, préfigurant la phase nématique. Ces fluctuations présentent une certaine durée de vie τ

et une extension géométrique mesurée par une longueur de corrélation ξ. De telles grandeurs microscopiques, ou encore **dynamiques** sont révélées, par l'intermédiaire de leurs spectres en puissance , grâce à la diffusion qu'elles exercent sur un rayonnement frappant le milieu.

Complémentairement, l'intensité totale diffusée est reliée directement à l'amplitude des fluctuations, propriété **statique** également accessible par la mesure des grandeurs macroscopiques telles que la biréfringence induite par un champ magnétique ou électrique. En effet, cette dernière technique, liée à une perturbation exercée sur le milieu, doit fondamentalement conduire aux mêmes résultats que la diffusion : c'est une conséquence du théorème de fluctuation - dissipation, dont nous donnons une démonstration en annexe 1, et que nous utiliserons dans la suite pour montrer comment sont reliés les résultats d'Effet Kerr Optique et de Diffusion Rayleigh Dépolarisée.

Les nombreuses études expérimentales faites ces dernières années sur les phases isotropes des cristaux liquides et portant sur la mesure des propriétés décrites précédemment ont fourni un résultat remarquable : temps de corrélation et amplitude des fluctuations du paramètre d'ordre s'accroissent considérablement au voisinage de T_c et exhibent un comportement critique comparable à celui observé au voisinage d'une transition de deuxième ordre à la Landau.

Une théorie phénoménologique rendant compte des phénomènes observés a été élaborée par DE GENNES {4} : l'énergie libre par unité de volume et près de T_c est exprimée sous forme d'une série de type Landau, des puissances de la température et du paramètre d'ordre. S'agissant de phénoménologie, celui-ci appelle une définition ne faisant intervenir que des grandeurs macroscopiques. Le recoupement avec l'expression microscopique de $Q_{\alpha\beta}$ donnée plus haut est facilement assuré si l'on remarque que tout tenseur de rang 2 , symétrique et de trace nulle doit, compte tenu de la symétrie du milieu, être proportionnel à $Q_{\alpha\beta}$. Ainsi, on écrira, par

exemple :

$$\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}\,\delta_{\alpha\beta} = \frac{2}{3}\Delta\chi\, Q_{\alpha\beta} \qquad (2)$$

où le premier membre désigne la partie anisotrope d'un tenseur de susceptibilité et $\Delta\chi$ la différence de ses valeurs propres $\chi_{\perp} - \chi_{//}$ dans le cas du milieu parfaitement ordonné (S = 1).

En toute rigueur, la relation (2) suppose que l'on néglige les défauts de proportionnalité entre champ macroscopique et champ local et n'est correcte, que dans le cas de la susceptibilité diamagnétique, où ce problème ne se pose pas. Nous pourrons, cependant, utiliser la susceptibilité diélectrique, l'erreur commise étant minime tant que S reste très petit, ce qui est le cas en phase isotrope.

Ces précautions étant prises, nous écrivons, selon DE GENNES :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A\, Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} - \frac{1}{3} B\, Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha}$$

$$+ \frac{1}{4} C\, Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\delta}Q_{\delta\alpha} - \frac{1}{3}\chi_{\alpha\beta}H_{\alpha}H_{\beta} \qquad (3)$$

$$+ \frac{1}{2} L_1 \partial_{\alpha}Q_{\beta\gamma}\partial_{\alpha}Q_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} L_2 \partial_{\alpha}Q_{\alpha\gamma}\partial_{\beta}Q_{\beta\gamma}$$

H est un champ électrique ou magnétique.

L_1 et L_2 sont des constantes élastiques, décrivant l'accroissement d'énergie libre du milieu associé à un gradient d'ordre et

permettent de définir deux longueurs de cohérence, transverse ξ_t et normale ξ_n :

$$\xi_t^2 = \frac{1}{A}\left(L_1 + \frac{1}{6} L_2\right)$$

$$\xi_n^2 = \frac{1}{A}\left(L_1 + \frac{2}{3} L_2\right)$$

En général, $\xi_t \simeq \xi_n = \xi$ et ξ définit la portée des fluctuations spatiales du paramètre d'ordre :

$$< S(o)\ S(R) > \propto \frac{k_B T}{L_1 R}\ e^{-R/\xi}$$

STINSON et LITSTER {6} {7} {8} ont montré que la diffusion exercée par ces fluctuations sur un rayonnement visible était pratiquement uniforme dans l'espace : il en résulte que ξ est très petit devant les longueurs d'ondes optiques. En conséquence, nous pourrons désormais négliger les termes élastiques dans l'expression de F.

Pour qu'il y ait transition de phase, il est nécessaire que A s'annule pour une certaine température. Les hypothèses les plus simples concernant les variations en fonction de la température des coefficients A,B et C sont alors :

$$A = a(T-T^*)^{\alpha} \quad \text{avec } \alpha > 0$$

$$B = C^{te}$$

$$C = C^{te}$$

et si l'on contracte les monomes figurant dans le développement (3) à partir de l'expression (1) de $Q_{\alpha\beta}$, il vient, en l'absence de champ appliqué :

$$F = F_o + 3\ a(T-T^*)^{\alpha} S^2 - 2\ B\ S^3 + \frac{9}{2}\ CS^4 \qquad (4)$$

L'adjonction du terme de degré 3 par rapport au développement de Landau habituel vient de ce que l'énergie du milieu n'est pas invariante par changement du signe du paramètre d'ordre. +S et -S représentent, en effet, des configurations qualitativement différentes. Cette propriété est, par ailleurs, corrélative du caractère 1er ordre de la transition nématique - isotrope : en effet, si l'on cherche quelles sont les valeurs de S qui minimisent l'expression (4) de F, on trouve :

$$\text{pour } A > \frac{2}{27}\frac{B^2}{C^2}\text{ , F est minimum en S = 0}$$

$$A < \frac{2}{27}\frac{B^2}{C^2}\text{ , F est minimum pour } S \neq 0 \text{ et positif}$$

Il en résulte que la transition a lieu pour une température T_K supérieure à T^* donnée par :

$$a(T_K - T^*)^{\alpha} = \frac{2}{27} \cdot \frac{B^2}{C}$$

et S varie discontinuement de 0 à $S_K = \frac{2}{9}\frac{B}{C}$.

Cependant, si on se place à température suffisamment élevée pour que les termes de degrés 3 et 4 soient négligeables, l'expression de F tend vers celle qu'elle prend en théorie de Landau des transitions de second ordre, et c'est ce caractère qui est effectivement révelé par l'expérience.

Dans cette hypothèse, si on applique un champ électrique ou magnétique H, l'énergie libre prend la forme simple :

$$F = F_o + \frac{1}{2} A\, Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\chi\, Q_{\alpha\beta}\, H_\alpha\, H_\beta \qquad (5)$$

Pour en déduire, $Q_{\alpha\beta}$, il est nécessaire de connaître les équations hydrodynamiques du milieu. Appliquant la thermodynamique des processus irréversibles, DE GENNES a proposé le système suivant d'équations, couplant paramètre d'ordre et gradients de vitesses :

$$\begin{cases} -\dfrac{\partial F}{\partial Q_{\alpha\beta}} = \mu \left(\partial_\alpha V_\beta + \partial_\beta V_\alpha\right) + \nu \dfrac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t} & (6) \\ \rho \dfrac{\partial V_\alpha}{\partial t} = \partial_\beta \sigma_{\alpha\beta} - \partial_\alpha p & (7) \\ \dfrac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta} = \dfrac{1}{2} \eta \left(\partial_\alpha V_\beta + \partial_\beta V_\alpha\right) + \mu \dfrac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t} & (8) \end{cases}$$

où $\sigma_{\alpha\beta}$ désigne la partie dissipative du tenseur des contraintes, p la pression et ρ la masse volumique. Les coefficients ν, μ et η ont la dimension d'une viscosité.

On peut révéler ce couplage en imposant un gradient statique $\partial V_x / \partial_y$. Sous cette contrainte, les molécules prennent une orientation préférentielle et une biréfringence, dite **biréfringence d'écoulement**, en résulte. Son amplitude est simplement déductible de l'équation (6) :

$$-\frac{\partial F}{\partial Q_{xy}} = A\, Q_{xy} = \mu \frac{\partial V_x}{\partial y}$$

et

$$\Delta n = \frac{2}{3} \mu \frac{\Delta\varepsilon}{nA(T)} \frac{\partial V_x}{\partial y}$$

où n désigne l'indice moyen et $\Delta\varepsilon$ est défini par la formule (2) pour la permittivité diélectrique.

En l'absence de contrainte d'écoulement, nous conviendrons de négliger le couplage paramètre d'ordre - gradients de vitesse, nous réservant le soin d'apprécier, dans la discussion qui suivra l'exposé de nos résultats expérimentaux, la validité de cette approximation.

Nous ne conservons, donc, que l'équation dynamique simplifiée :

$$- \frac{\partial F}{\partial Q_{\alpha\beta}} = \nu \frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t} \qquad (9)$$

Par suite, l'ordre induit par un champ H est donné par :

$$\nu \frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t} = - A\, Q_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \Delta\chi \left(H_\alpha H_\beta - \frac{1}{3} H^2\, \delta_{\alpha\beta}\right) \qquad (10)$$

Ainsi, en champ statique :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\Delta\chi}{3A} \left(H_\alpha H_\beta - \frac{1}{3} H^2\, \delta_{\alpha\beta}\right)$$

qui est l'expression de la biréfringence induite par un champ magnétique (**Effet Cotton-Mouton**) ou par un champ électrique (**Effet Kerr**) statiques.

Dans le cas de l'**Effet Kerr Optique**, où l'excitation est réalisée par une impulsion lumineuse de fréquence ω_I , il faut résoudre l'équation différentielle (10), dont la solution s'écrit sous la forme du produit de convolution :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\Delta\chi}{3A}\left(E_\alpha E_\beta - \frac{1}{3}E^2\delta_{\alpha\beta}\right) \otimes f \qquad (11)$$

où f désigne la réponse impulsionnelle du système :

$$f(t) = \frac{A}{\nu}\, y(t)\, e^{-\frac{At}{\nu}} \qquad (12)$$

(y(t) est la fonction échelon de Heavyside).

Si on suppose, maintenant, que le champ électrique est polarisé rectilignement suivant la direction x d'un référentiel (x,y,z) et se propage suivant z, la biréfringence $\Delta n = n_x - n_y$ induite à la fréquence d'analyse ω_A est donnée par :

$$\Delta n_{\omega_A} = \frac{2\pi}{n_{\omega_A}} \frac{2}{3} \Delta\chi_{\omega_A} \cdot (Q_{xx} - Q_{yy})$$

La symétrie uniaxe du milieu impose $Q_{xx} = -2\, Q_{yy}$ et, par conséquent :

$$\Delta n_{\omega_A} = \frac{2\pi}{n_{\omega_A}} \frac{2}{9} \Delta\chi_{\omega_A} \cdot \Delta\chi_{\omega_I} E^2 \otimes f$$

Et, si on adopte pour la constante de Kerr la définition suivante :

$$\Delta n_{\omega_A} = B_{\omega_A\omega_I} \lambda_A E^2 \otimes f$$

il vient :

$$B_{\omega_A \omega_I} = \frac{2\pi}{n_{\omega_A} \lambda_A} \frac{\Delta\chi_{\omega_A} \Delta\chi_{\omega_I}}{\mathbf{A}}$$

comme nous l'avons indiqué au début de cet exposé, l'amplitude et le temps de relaxation $\tau = \frac{\nu}{A}$ de la biréfringence induite sont étroitement reliés aux fluctuations du paramètre d'ordre en l'absence de perturbation, c'est à dire de champ appliqué. C'est ce point de vue que nous allons détailler, en utilisant le théorème de fluctuation - dissipation.

La perturbation exercée par un champ électrique **H** s'écrit, d'après l'expression (3) de l'énergie libre :

$$h = -\frac{\Delta\chi_{\omega_I}}{3} Q_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta$$

Nous reprenons les notations définies dans l'annexe et posons :

$$h = - a_{\alpha\beta}(r,t) \cdot Q_{\alpha\beta}$$

avec

$$a_{\alpha\beta}(r,t) = \frac{\Delta\chi_{\omega_I}}{3} E_\alpha E_\beta (r,t)$$

h représente donc la somme des perturbations exercées sur le milieu par le couplage des différentes composantes du paramètre d'ordre au champ électrique.

Nous allons calculer la valeur de la composante $Q_{\alpha\beta}$ sous l'influence de h au premier ordre en h, c'est à dire dans l'approximation d'une réponse linéaire.

Ainsi, la composante $Q_{\alpha\beta}(q,t)$ de vecteur d'onde q de $Q_{\alpha\beta}$ s'écrit, d'après l'annexe I :

$$Q_{\alpha\beta}(q,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \; a_{\alpha'\beta'}(q,t') \; R^{\alpha\beta\alpha'\beta'}(q,t-t')dt'$$

$R^{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ est donc la réponse en $Q_{\alpha\beta}$ sous l'influence du terme en $Q_{\alpha'\beta'}$ de la perturbation h :

$$R^{\alpha\beta\alpha'\beta'}(q,t) = -\frac{\beta}{\Omega}\left[\frac{d}{dt}\langle Q_{\alpha\beta}(q,t) \cdot Q_{\alpha'\beta'}(-q,o)\rangle_{eq.}\right] y(t)$$

Ω désigne le volume sur lequel s'exerce le champ.

Supposons que nous appliquions la perturbation h sous la forme d'une impulsion de Dirac, c'est à dire :

$$a_{\alpha\beta}(r,t) = a^{\circ}_{\alpha\beta}\,\delta(t)\,\delta(r)$$

avec $a^{\circ}_{\alpha\beta}$ indépendant du temps.

Alors :

$$Q_{\alpha\beta}(q,t) = a^{\circ}_{\alpha'\beta'}(-\beta)\left[\frac{d}{dt}\langle Q_{\alpha\beta}(q,t) \cdot Q_{\alpha'\beta'}(-q,o)\rangle_{eq.}\right] y(t)$$

Choisissons H parallèlement à x. Dans ces conditions, seul a°_{xx} n'est pas nul et par conséquent :

$$Q_{xx}(q,t) = - \frac{\Delta\chi_{\omega_I}}{3} E^2 R^{xxxx}(q,t) \qquad (13)$$

La biréfringence induite à la fréquence ω_A est donnée par :

$$\Delta n_{\omega_A} = \frac{2\pi}{n_{\omega_A}} \Delta\chi_{\omega_A} \cdot Q_{xx}$$

soit encore :

$$\Delta n_{\omega_A}(q,t) = \frac{2\pi}{3n_{\omega_A}} \cdot \Delta\chi_{\omega_A} \cdot \Delta\chi_{\omega_I} \cdot E^2 \cdot \beta \left[\frac{d}{dt} \langle Q_{xx}(q,t) Q_{xx}(-q,o) \rangle_{eq.}\right] y(t) \qquad (1$$

Ainsi, cette relation montre que la biréfringence induite n'est que l'expression, à peine modifiée, des fluctuations du milieu à l'équilibre thermique.

La théorie de LANDAU-DE GENNES nous a permis d'expliciter Δn_{ω_A} . Nous pouvons donc en déduire la forme de ces fluctuations et plus particulièrement celle de leur spectre, tel qu'on peut l'observer en **Diffusion de la Lumière.**

Soit $\mathrm{Im}R^{xxxx}(q,\omega)$ la partie imaginaire du spectre de Fourier de $R^{xxxx}(q,t)$. Alors, d'après l'annexe :

$$\mathrm{Im}R^{xxxx}(q,\omega) = \frac{\beta}{\Omega}\,\omega\,\mathrm{Re}\int_0^{+\infty} e^{i\omega t}\langle Q_{xx}(q,t)Q_{xx}(-q,o)\rangle_{eq}\,dt$$

Cette formule est très simplement reliée à ce qu'on observe en diffusion de la lumière. En effet, supposons qu'on illumine le milieu par une onde plane monochromatique, polarisée rectilignement suivant une direction i et se propageant dans une direction définie par le vecteur d'onde k_i. Soit alors $I_{if}(q,\omega)$ le spectre en fréquence de l'intensité diffusée de vecteur d'onde $k_f = k_i + q$ et polarisée suivant f. Dans la mesure où le volume diffusant Ω est de dimensions faibles devant les longueurs d'onde optiques, $I_{if}(q,\omega)$ est donné par :

$$I_{if}(q,\omega) = \frac{2}{\Omega}\,\mathrm{Re}\int_0^{+\infty} e^{i\omega t}\langle \delta\,\varepsilon_{if}(q,t)\cdot\delta\,\varepsilon_{if}(-q,0)\rangle_{eq}\,dt$$

Dans le cas particulier d'une phase isotrope de cristal liquide, on choisit le paramètre d'ordre comme seule variable pertinente décrivant les fluctuations $\delta\varepsilon$ de la permittivité électrique [9] :

$$\delta\,\varepsilon_{if} = \frac{2}{3}\,\Delta\varepsilon\,Q_{if}, \qquad \text{d'après (2)}$$

Choisissons i = f = x. Il vient :

$$I_{xx}(q,\omega) = \frac{8}{9}\,(\Delta\varepsilon)^2\,\frac{1}{\beta\omega}\;\mathrm{Im}R^{xxxx}(q,\omega)$$

D'autre part, d'après (11) et (12) :

$$Q_{xx}(r,t) = \frac{2}{3} \Delta\chi \, E^2 \, \frac{1}{\nu} \, y(t) \, e^{-\frac{At}{\nu}} \, \delta(r)$$

Ce qui donne, avec (13) :

$$\mathrm{Im}R^{xxxx}(q,\omega) = \frac{2}{3} \frac{1}{\nu} \frac{\omega}{(\frac{A}{\nu})^2 + \omega^2}$$

d'où :

$$I_{xx}(q,\omega) = \frac{16}{27} kT \cdot (\Delta\varepsilon)^2 \frac{1}{A} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2} \qquad (15)$$

où $\Gamma = \frac{A}{\nu}$ désigne la largeur à mi-hauteur du spectre de la lumière diffusée.

La formule (15) ne montre pas de dépendance en q, ce qui est naturel puisque nous avons convenu, pour établir l'expression de la biréfringence induite, de négliger le couplage du paramètre d'ordre aux gradients de vitesse, ainsi que les termes élastiques dans le développement de F. Ces hypothèses simplificatrices sont l'équivalent de la limite q=0 , où les fluctuations du paramètre d'ordre préservent le caractère isotrope du milieu. Il est alors permis de considérer le tenseur de rang 4 $\langle Q_{\alpha\beta}(t) \, Q_{\alpha'\beta'}(o) \rangle_{eq.} = S^{\alpha\beta\alpha'\beta'}(t)$ comme défini sur un espace isotrope et de lui appliquer les règles de symétrie

qui s'y rattachent. Rappelons que, dans ces conditions, $S^{\alpha\beta\alpha\beta}$ possède 21 composantes non nulles, données par {10} :

$$S^1 = S^{\alpha\alpha\alpha\alpha}$$

$$S^2 = S^{\alpha\alpha\beta\beta}$$

$$S^3 = S^{\alpha\beta\alpha\beta}$$

$$S^4 = S^{\alpha\beta\beta\alpha}$$

avec la relation supplémentaire :

$$S^1 = S^2 + S^3 + S^4$$

il ne reste, donc , a priori, que 3 composantes indépendantes.

Mais $Q_{\alpha\beta}$ étant symétrique :

$$S^3 = S^4$$

De plus, la trace de $Q_{\alpha\beta}$ est nulle. Donc,

$$S^1 = -2\,S^2$$

Ainsi, le tenseur des fluctuations $\langle Q_{\alpha\beta}(t) Q_{\alpha'\beta'}(0) \rangle_{eq.}$ peut être entièrement défini à partir d'une seule de ses composantes non nulles. En particulier :

$$\langle Q_{xy}(t) Q_{xy}(0) \rangle = \frac{3}{4} \langle Q_{xx}(t) Q_{xx}(0) \rangle$$

d'où :

$$I_{xy}(\omega) = \frac{3}{4} I_{xx}(\omega) = \frac{4}{9} kT(\Delta\varepsilon)^2 \frac{1}{A} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}$$

qui est l'expression, à la limite q=o, du spectre mesuré en **Diffusion Rayleigh Dépolarisée.**

L'ensemble des méthodes expérimentales que nous venons de passer en revue s'avèrent être des moyens d'accès directs au coefficient **A** du développement de **F** et à son comportement thermique, en particulier à l'exposant critique α et à la température T^* de la transition fictive du second ordre.

La prédiction théorique de la valeur α nécessite une description microscopique du milieu, permettant le calcul du paramètre de corrélation angulaire J_A introduit par KIELICH, le lien avec le modèle phénoménologique de DE GENNES étant assuré, par exemple, par l'expression microscopique de la constante de Kerr {11} :

$$B_{\omega_A \omega_I} = - \frac{N}{30\varepsilon_o kT \lambda_A n_{\omega_A}} \gamma_o \gamma_{\omega_A} (1+J_A)$$

où γ_o et γ_{ω_A} désignent les anisotropies optiques moléculaires aux fréquences 0 et ω_A.

Un modèle de champ moyen a été developpé par MAIER et SAUPE {12} {13} , où le couplage orientationnel entre les molécules est assuré par des interactions dipôle-dipôle . Nous n'entrerons pas dans le détail des calculs, nous bornant simplement à rappeler le résultat fondamental de cette théorie {12} {13} {14} :

$$J_A \propto \frac{1}{T - T^*}$$

et, par conséquent : $\alpha = 1$.

La remarquable simplicité des résultats que nous venons d'énoncer fournit à l'expérimentateur les moyens de mettre à l'épreuve la théorie dont ils sont issus. C'est ainsi que de nombreuses études ont été menées ces dernières années sur les phases isotropes de plusieurs composés nématogènes : les conclusions de la plupart d'entre elles, en bon accord avec le modèle de LANDAU - DE GENNES avec $\alpha = 1$, sont rappelées dans le paragraphe qui suit. Toutefois, des mesures de constante de Kerr, optique ou statique, ont infirmé la variation prévue en $(T-T^*)^{-1}$ sur toute ou partie du domaine de température exploré. Ce désaccord justifiait qu'on recherchât son origine : c'est ce qui a motivé le travail que nous avons réalisé et dont l'exposé fait l'objet des prochains chapitres.

II - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX PUBLIES

a) Aspect dynamique

Les premières mesures du temps de corrélation $\tau = \frac{\nu}{A}$ ont été faites sur le p - methoxy - benzilidène - p - ^{n} butylaniline (MBBA) par STINSON et LITSTER {6} {7} grâce à un montage de Diffusion Rayleigh. Ces auteurs ont montré que τ varie comme $\frac{\nu}{A}\ (T-T^{*})^{-1}$ à condition d'attribuer à ν la variation thermique du coefficient de viscosité de cisaillement η. De plus, ils ont pu établir que la longueur de corrélation ξ était très faible devant les longueurs d'onde optiques, en bon accord avec l'ordre de grandeur prévu par DE GENNES. Enfin, il ont pu mesurer l'influence du couplage du paramètre d'ordre aux modes de cisaillement du liquide sur le spectre $I_{xy}(q,\omega)$ {8} : il semble que les équations (6) (7) (8) rendent compte correctement de leurs observations, au moins sur une dizaine de degrés au-delà de la transition.

Plusieurs mesures de τ ont été réalisées par Effet Kerr Optique sur des composés variés {15} {16} {17} {18} et même récemment par relaxation de la biréfringence électrique {19}. Dans tous les cas, les valeurs mesurées se sont montrées en excellent accord avec la théorie de champ moyen.

b) Aspect statique

Là encore, le mérite des premières expériences revient à STINSON et LITSTER {7} {8} qui ont pu confirmer la valeur 1 de l'exposant α par des mesures de Biréfringence Magnétique (Effet Cotton - Mouton) et de Diffusion Rayleigh. Toutefois, cette dernière technique a permis de mettre en évidence, au voisinage immédiat de T_K, un accroissement anormal de l'intensité diffusée {7} : il semble que dans cette région, la contribution des fluctuations à l'énergie libre cesse d'être négligeable et qu'en conséquence, la théorie de champ moyen soit caduque.

D'autres mesures de constantes de Cotton - Mouton ont été réalisées par FILIPPINI et POGGI {20} parallèlement à des mesures de constantes de Kerr sur des matériaux à *"anisotropie positive"*, c'est à dire composés de molécules dont le moment permanent peut être considéré comme parallèle à la direction de plus grande polarisabilité moléculaire. Dans ce cas particulier, les orientations réalisées par champs magnétique et électrique statiques sont qualitativement semblables et la comparaison Effet Kerr Statique - Effet Cotton Moutton est justifiée. Les résultats fournis par ces deux techniques sur le 4 - cyano - 4 - heptyl biphenyl (HBN) sont en excellent accord et sont correctement représentés par la loi en $(T-T^*)^{-1}$ jusqu'à une certaine température T_1, une dizaine de degré au dessous de T^*. Au delà de T_1, les points s'écartent des valeurs théoriques. Ces auteurs observent le même phénomène en Effet Cotton - Moutton, sur des matériaux à *"anisotropie négative"*, comme le p-ethoxybenzilidène - p - n - butylaniline (EBBA) ou le MBBA. Pour ce dernier, le domaine $[T^*, T_1]$ des effets prétransitionnels s'étend sur une quinzaine de degrés, alors que les résultats publiés par STINSON et LITSTER {7} {8} ne montrent pas d'écart à la loi de champ moyen au moins sur une vingtaine de degrés au delà de T^*.

L'Effet Kerr Statique sur des substances à anisotropie négative est, en général, beaucoup plus difficile à interpréter : il y a, dans ce cas, compétition entre les couplages antagonistes champ - moment permanent et champ-moment induit. Le premier donne lieu à une biréfringence négative, proportionnelle à $\frac{\mu^2}{kT}(T-T^*)^{-1}$ {21} (μ désignant le moment dipolaire moléculaire). Le second, toujours positif et seul intervenant en Effets Cotton - Mouton et Kerr Optique, varie, ainsi que nous l'avons établi, en $(T-T^*)^{-1}$. Le plus souvent le terme dipolaire, prépondérant à basse température, cesse de l'être au delà d'une certaine température, où la constante de Kerr devient positive : ainsi, TSVETKOV et RYUMTSEV {22} ont pu observer un changement de signe dans le cas du p - azoxy - anisole (PAA) vers 412°K. et FILIPPINI et POGGI {23} {24} ont montré que celles de MBBA et EBBA diminuaient *"anormalement"* en valeur absolue au delà d'une température limite (à $T^* + 8$ et $T^* + 4$ respectivement), en deçà de laquelle elles varient comme $(T-T^*)^{-1}$.

Dans le cas des substances à anisotropie positive, les deux contributions, dipolaire et moment induit, s'ajoutent, et les mesures d'Effet Kerr Statique doivent être aussi simplement interprétables que celles de Biréfringence Magnétique ou d'Effet Kerr Optique. Aussi, les résultats publiés par SCHADT et HELFRICH {25} en 1971 de la constante de Kerr du p - ethoxybenzilidène - p - amino - benzonitrile (PEBAB) sont-ils étonnants, ces auteurs annonçant $\alpha = 0,51 \pm 0,05$ et $T_K - T^* < 0,2°K$. Il est vrai que JOHNSTON {26} travaillant, outre sur PEBAB, sur une série d'autres composés positifs, a dans tous les cas trouvé $\alpha = 1$, en même temps que des valeurs de $T_K - T^*$ plus habituelles (2°K pour PEBAB). Plus récemment, SCHADT {19} a étudié une série de composés du type alkylcyanophenyl - pyrimidines : ses résultats sont en bon accord avec la loi de champ moyen. Toutefois, la température maximale atteinte ne dépasse jamais T_K+12°K, valeur probablement insuffisante pour sortir du *"domaine des effets transitionnels"* défini par FILIPPINI et POGGI {20}. De plus, au voisinage immédiat de T_K, la constante de Kerr B croît moins vite que les valeurs de champ moyen correspondantes : peut être cette anomalie est-elle due à l'influence des termes d'ordres 3 et 4 du développement de F.

L'Effet Kerr Optique, grâce à la brièveté de la perturbation exercée sur le milieu élimine quelques phénomènes parasites lents, comme l'effet électrocalorifique ou l'électrostriction, qui se rajoutent à l'Effet Kerr Statique. De plus, le champ optique n'étant pas couplé aux moments dipolaires permanents, la totalité des composés nématogènes, positifs ou négatifs, est accessible à cette technique dans de bonnes conditions d'interprétation. Enfin, avantage majeur, un seul signal permet de tirer τ et B, pour une température. L'Effet Kerr Optique est donc, parmi les méthodes de perturbation, le puissant équivalent de la Diffusion Rayleigh. Aussi, la première expérience du genre, réalisée par PROST et LALANNE en 1973 sur le MBBA {15}, devait-elle susciter de l'intérêt : ce travail a montré que le temps de relaxation était correctement représenté par une loi en $\frac{\nu}{a}\ (T - T^*)^{-1}$ et, paradoxalement, que la constante de Kerr variait comme $\frac{1}{(T - T^*)^{0,5}}$. Une contre ex-

périence, menée par WONG et SHEN {16} , fournit cependant, pour MBBA et EBBA, des résultats pleinement conformes aux prédictions du modèle de champ moyen. De plus, l'étude présentée récemment par ces mêmes auteurs {18} d'une série de composés du type p,p' - di - n - alkoxyazoxybenzene est venue confirmer cette conclusion.

Enfin, signalons que les mesures de biréfringence d'écoulement, réalisées par MARTINOTY et coll. {27} {28} successivement sur le MBBA et le p-n-pentyl p' - cyanobiphenyle (PCB), sont en bon accord avec la loi en $\frac{\mu}{a}$ $(T-T^*)$; le coefficient de couplage μ , homogène à une viscosité, variant en fonction de la température suivant une loi d'Arrhénius.

III - ENONCE DU PROBLEME

Il semble donc que si la validité du modèle de champ moyen devait être décidée par un vote, une majorité de voix favorables lui serait facilement acquise. De plus, WONG et SHEN {16} n'ont pas manqué d'attribuer les résultats *"non conformistes"* de PROST et LALANNE à des insuffisances expérimentales, notamment aux structures temporelle et spatiale complexes du faisceau inducteur.

Ce genre d'explication nous parait ne pas convenir et, qui plus est, ne peut bien évidemment pas s'appliquer aux conclusions postérieures, il est vrai- de FILIPPINI et POGGI {20}. Il est probable que l'origine des désaccords observés doit être recherchée à un niveau plus fondamental : c'est pourquoi, nous avons entrepris de refaire des mesures d'Effet Kerr Optique, dans des conditions expérimentales particulièrement soignées et tenant compte, entre autres, des remarques faites par WONG et SHEN {16}.

Enfin, nous avons complété nos mesures de temps de relaxation en Effet Kerr Optique par des mesures de temps longitudinal T_1 en Résonance Magnétique Nucléaire : nous verrons au chapitre III, comment un modèle simple peut rendre compte des résultats acquis par ces deux techniques.

II - CONSIDERATIONS EXPERIMENTALES

I - LE MONTAGE D'EFFET KERR OPTIQUE

1 . Le laser inducteur

L'onde inductrice utilisée par AROST et LALANNE {15} était délivrée par un laser à verre dopé au néodyme et déclenché par prisme tournant. Cette technique provoque, généralement, un blocage en phase partiel des modes longitudinaux de la cavité et l'impulsion peut présenter une structure temporelle complexe, non reproduite d'un tir à l'autre {29}. L'expérience ne se prête pas, dans ce cas, à une description mathématique simple, et le dépouillement fait appel à des méthodes numériques.

L'apparition sur le marché, en 1974, du bis -(4 - diméthylaminodithiobenzil) - nickel {30} (BDN), nous a permis d'abandonner le prisme tournant pour un déclenchement par absorption saturée : ce colorant, qui succède aux espèces instables précédemment utilisées (cyanines), a l'avantage d'une remarquable stabilité photochimique {30}. Il présente une forte absorption dans l'infrarouge proche. Dans le cas d'une solution dans un dérivé chloré du méthane ou de l'éthane, l'absorption saturée (bleaching) est suivie par un retour complet à l'état initial avec une constante de temps de l'ordre de 6 ns {31} ; ce qui, pour une cavité relativement courte ($L < 50cm$), doit permettre d'éviter tout blocage en phase partiel des modes.

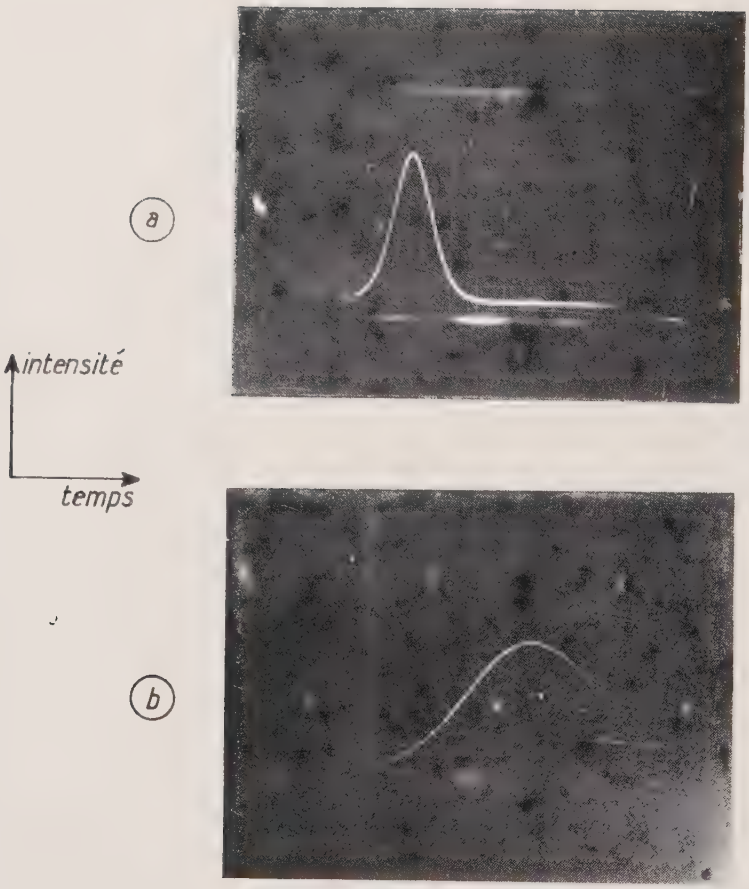


Fig. II - 1 : Structure temporelle d'une impulsion
a) Impulsion complète. Balayage 20ns/div.
b) Front de montée de l'impulsion. Balayage 5ns/div.

Nous avons utilisé une solution de BDN dans le chloroforme, avec une concentration de l'ordre de 7µg/cm^3. La cuve absorbante, d'épaisseur 5 mm, est placée à l'intérieur d'une optique afocale, lentille divergente - miroir concave, qui constitue le réflecteur arrière de la cavité. Ceci permet de réduire la densité lumineuse au niveau du colorant : on améliore ainsi sa longévité et celle des faces de la cuve, en même temps qu'on diminue la probabilité d'apparition d'effets stimulés parasites (Brillouin, Raman).

La figure II-1 représente l'enregistrement que nous avons réalisé de la forme temporelle d'une impulsion. Le détecteur utilisé est une cellule RTC XA 1003, associée à un oscilloscope de 2 GHz de bande passante : l'ensemble possède une réponse percutionnelle de 0,5 ns de large environ. L'impulsion, qui ne présente aucune sous structure, est très bien reproduite d'un tir à l'autre. Elle est très correctement représentable par une gaussienne dont la largeur , typiquement 30 ns, ne dépend que de la concentration en colorant.

La structure transverse de l'onde inductrice doit, elle aussi, être reproductible. En effet, l'amplitude du signal de biréfringence induite dans un plan [x,y] perpendiculaire à l'axe commun des faisceaux excitateur et d'analyse est proportionnelle à :

$$\iint E_I^2(x,y)\, E_A(x,y)\,dx\,dy \qquad (16)$$

E_I^2 désignant l'intensité inductrice et E_A le champ d'analyse supposés normés :

$$\iint E_I^2(x,y)\,dx\,dy = 1$$

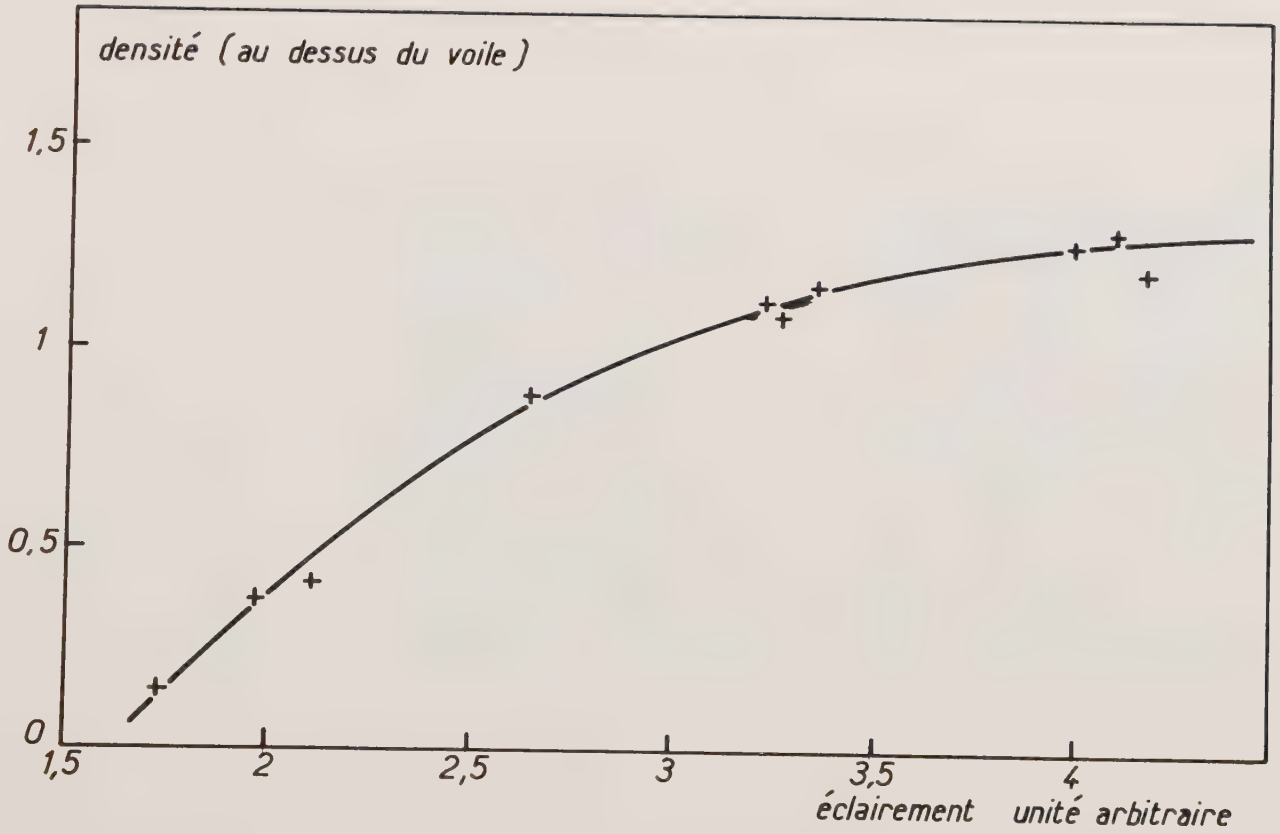


Fig. II - 2 : Sensitométrie de l'émulsion KODAK-RECORDING 2475
(Temps d'exposition de 30ns à λ = 1060 nm)

et

$$\iint E_A(x,y)\,dx\,dy = 1$$

$E_A(x,y)$ est généralement constant dans le temps, puisque délivré par le mode TEMOO d'un laser à gaz. On voit donc qu'une condition simple et expérimentalement accessible pour que la somme (16) soit constante est que le laser inducteur fonctionne lui aussi sur le seul mode TEMOO. Cette condition est facilement remplie si l'on dispose à l'intérieur de la cavité un diaphragme circulaire de diamètre suffisamment petit {32} {33}. Nous avons réussi le filtrage pour des trous de 0,8 mm à 2 mm et avons étudié la structure $E_I^2(x,y)$ pour plusieurs diamètres dans cette gamme. La méthode adoptée consiste à réaliser sur un même film KODAK RECORDING 2475 plusieurs enregistrements de l'impact infrarouge à des énergies différentes et jusqu'à des valeurs aussi basses que possibles. Il suffit pour cela de disposer sur le trajet du faisceau des densités de valeurs connues pour 1,06 µm et de mesurer, à chaque tir, l'énergie de l'impulsion. Le film est ensuite développé pour une sensibilité de 3200 ASA dans de l'ACUFINE. On effectue alors une densitométrie de chacune des images : le relevé des maxima de densité, en fonction des énergies reçues, permet de tracer la courbe de sensitométrie de l'émulsion, pour un temps d'exposition constant et de l'ordre de 30 ns (fig. II-2).

Il suffit alors d'effectuer la conversion densité-éclairement sur l'image la plus intense pour en déduire $E_I^2(x,y)$.

Les figures II-3 et II-4 montrent les structures transverses du faisceau infrarouge pour un diaphragme de filtrage de 2 mm respectivement à la sortie du laser et à 1,5 m plus loin. Les cercles représentent le paramétrage par une gaussienne e^{-r^2/r_0^2} (r est la distance à l'axe du faisceau), forme théorique de la structure du mode TEMOO d'une cavité confocale et plus généralement d'une

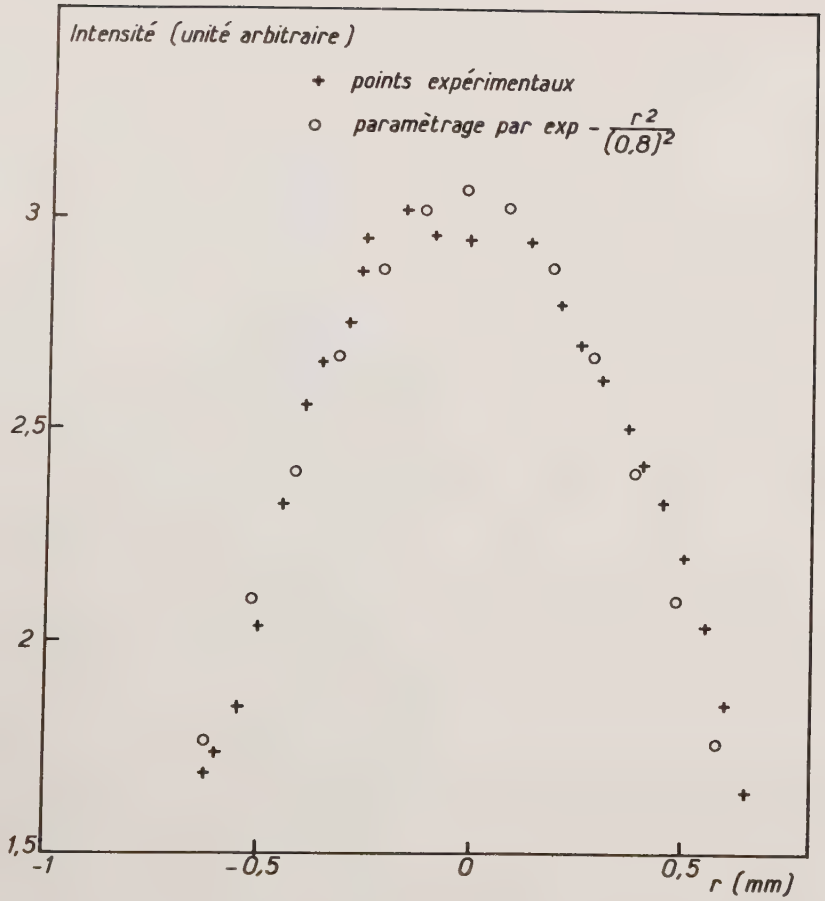


Fig. II - 3 : Structure transverse du faisceau infrarouge devant le laser
(Trou ø 2 mm)

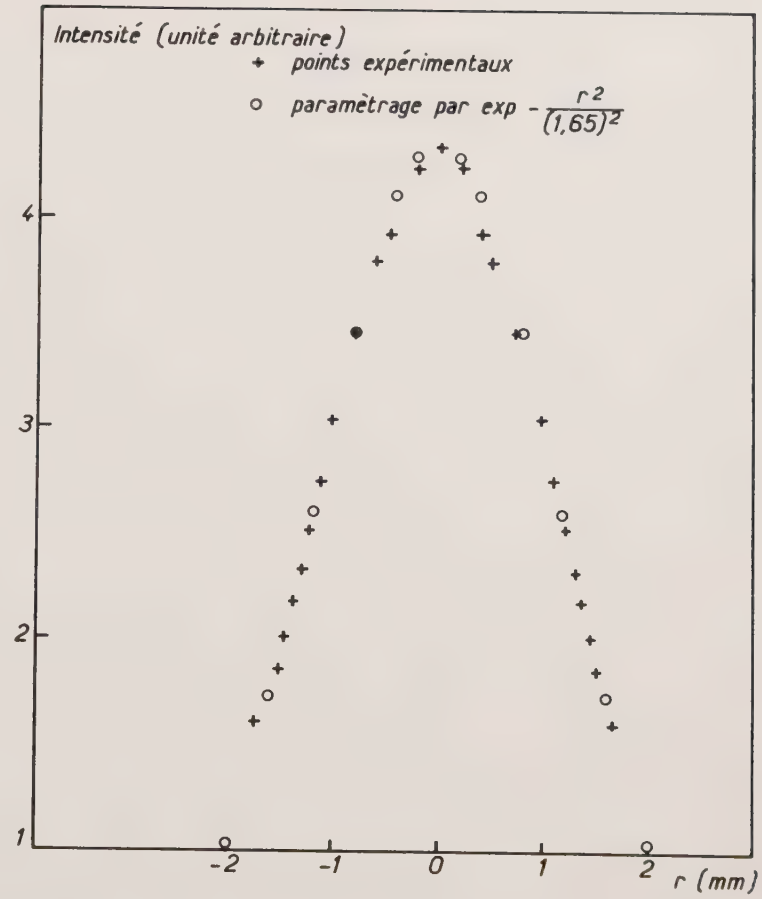


Fig. II - 4 : Structure transverse du faisceau infrarouge à 1,5 m du laser
(Trou ø 2 mm)

cavité à faible perte {32} {33}. En fait, celle de notre laser, du type plan - plan, est à fortes pertes et les calculs numériques effectués par FOX et LI {32} dans ce cas conduisent pour le mode 00 à une forme plus complexe, entâchée de sous - structures dont l'allure dépend du nombre de Fresnel de la cavité. Les structures que nous avons observées à la sortie du laser semblent confirmer ces prédictions : le paramétrage par une gaussienne n'est jamais très satisfaisant et les valeurs de r_o indiquées dans le tableau ci-dessous ne doivent être considérées que comme le rayon de mode à $\frac{1}{e}$.

Diamètre du diaphragme (mm)	0,8	1	1,2	1,5	2
r_o à la sortie du laser (mm)	0,84	0,50	0,54	0,54	0,80

On pourrait déduire théoriquement la structure du faisceau à la distance z de celle à z = o en appliquant une transformation de Fresnel. Mais pour z = 1,5 m et r_o= 0,5 mm, celle - ci est convenablement approximée par une transformation de Fourier. On peut alors montrer simplement que cette opération réalise un filtrage de $E_I(x,y)$ à z = o, favorisant sa composante gaussienne. De fait, la fonction représentée sur la figure II-4 est très correctement paramétrée par $e^{-r^2/(1,65)^2}$.

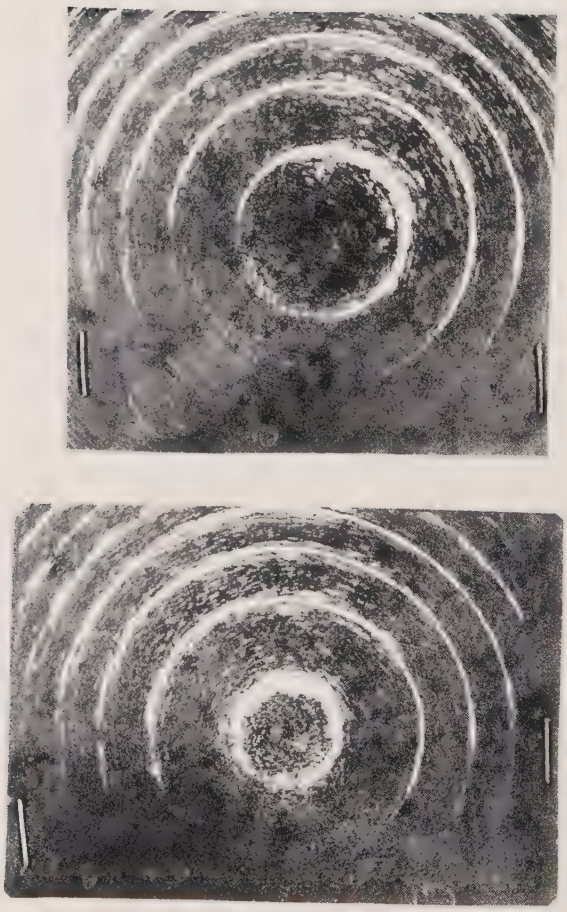


Fig. II - 5 : Spectres de l'impulsion inductrice : oscillation sur un mode longitudinal unique

La divergence du faisceau pour un diaphragme de 2mm en découle immédiatement :

$$\delta\Theta \simeq 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ rd}$$

valeur à peine supérieure à la limite théorique liée à la diffraction d'un faisceau gaussien :

$$\frac{\lambda}{\Pi r_o} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ rd}$$

L'étude du spectre des impulsions excitatrices devait compléter naturellement celle de leur structure temporelle. Disposant, pour ce faire, d'un interféromètre de Fabry - Pérot dont les couches étaient calculées pour le visible, nous avons dû doubler la fréquence de notre laser, grâce à un cristal de KDP. L'épaisseur entre les miroirs de l'étalon a été fixée à 20 mm. Les anneaux à l'infini, repris par un objectif de focale 60 cm, ont été enregistrés sur film HILFORD HP4, développé pour une sensibilité de 800 ASA dans de l'ACUFINE. La figure II-5 ne met en évidence qu'un seul mode longitudinal : c'est ce que nous avons observé dans la plupart des cas, et, semble - t - il, indépendamment de la tension appliquée aux flashes de pompage. Ce genre de fonctionnement n'est, par ailleurs, pas surprenant, SOOY {34} ayant montré théoriquement comment le déclenchement d'un laser par colorant saturable favorise un mode unique ; prédiction qui a été largement confirmée par l'expérience dans le cas du rubis {35} {36} {37}. Parfois, cependant, deux modes longitudinaux peuvent coexister, comme le montre la figure II-6. Etant donné que nous n'avons jamais constaté la présence de battements sur la forme temporelle des impulsions, nous devons supposer que ces deux modes sont séparés par plusieurs intervalles spectraux libres de la cavité. Mal-

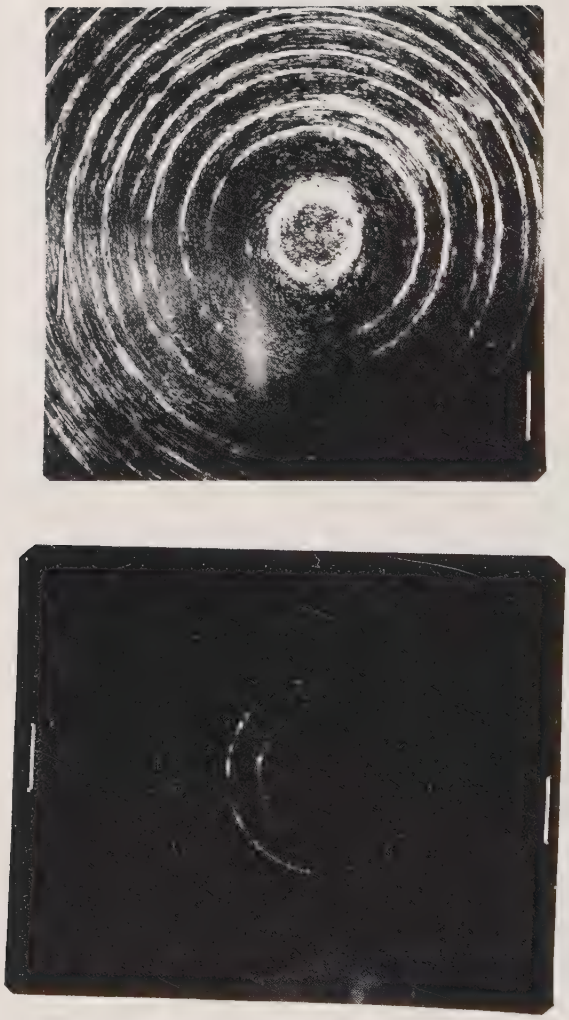


Fig. II - 6 : Spectres de l'impulsion inductrice : oscillation sur 2 modes longitudinaux

heureusement, les spectres du type de celui présenté sur la figure II-6 ne permettent pas de préciser cet écart , dont nous pouvons seulement affirmer qu'il n'est pas reproduit d'un tir à l'autre. Ce comportement nous paraît être en contradiction avec les résultats publiés concernant les lasers à rubis ou à néodyme déclenchés passivement : les oscillations multimodes observées jusqu'ici ne mettent en jeu que des modes adjacents {38} {39} {40}.

Nous ne connaissons pas d'explication définitive au comportement quelque peu marginal de notre laser. Nous nous contenterons d'énoncer quelques idées, susceptibles de fournir une solution :

- la raie de fluorescence du verre dopé au néodyme est beaucoup plus large que celle du rubis : les $\Delta\lambda$ sont respectivement de l'ordre de 150 Å et 1 Å {37}.

Cependant, bien qu'il s'agisse d'une raie inhomogène, l'échange d'énergie entre les ions Nd^{3+} est assez rapide pour que des modes longitudinaux différents ne puissent pas être découplés par "hole burning" {37}.

- Par contre, il semble qu'un "hole burning" spectral puisse intervenir dans l'absorbeur saturable {41} .

- Le milieu amplificateur de notre laser est constitué par un barreau de verre dopé au néodyme dont les faces sont taillées perpendiculairement à son axe. De même, la cellule contenant l'absorbeur saturable est orientée normalement au faisceau. Il en résulte que la cavité principale, constituée par les deux miroirs, est couplée à plusieurs sous-cavités de finesse moindre : cette particularité pourrait donc assurer la sélection d'un mode unique parmi un groupe de modes adjacents, tandis qu'un autre mode, séparé du premier par plusieurs intervalles spectraux libres de la cavité principale, pourrait, lui aussi osciller.

Enfin, on peut se demander pourquoi deux fréquences ν_1 et ν_2, après doublage par un cristal non - linéaire, ne donnent lieu qu'à deux systèmes d'anneaux, alors q'uon devrait observer les fréquences $2\nu_1$, $2\nu_2$ et $\nu_1+\nu_2$. On pourrait incriminer la variation de l'angle d'adaptation de phase en fonction de la longueur d'onde. Mais cette explication ne cadre pas avec le fait que ν_1 , ν_2 et $\nu_1-\nu_2$ varient d'un spectre à l'autre. Nous pensons plutôt que les modes ν_1 et ν_2 présentent un fort taux de polarisation rectiligne suivant des directions différentes: l'efficacité de conversion est alors maximale pour l'une des deux fréquences extrêmes, $2\nu_1$ (ou $2\nu_2$), minimale voire nulle pour l'autre. Les deux systèmes d'anneaux observés correspondraient donc à $\nu_1 + \nu_2$ et à $2\nu_1$ (ou $2\nu_2$).

Après avoir étudié les caractéristiques structurelles de l'impulsion délivrée par notre laser, il nous importait de connaitre leur énergie W et,corrélativement, l'amplitude du champ électrique associé E. Pour ce faire, nous avons utilisé une thermopile CSF - Thomson, couplée à un manovoltmètre Keithley modèle 148 et à un enregistreur Philips PM 1800. Le principe de la manipulation est détaillé dans la thèse de Docteur - Ingénieur de R. LEFEBVRE {14}. Rappelons simplement que le faisceau dont on veut mesurer l'énergie est recueilli par un cône d'argent : le gradient de température qui en résulte est détecté par une série de thermocouples, qui délivrent une tension - électrique dont on relève la valeur crête : celle - ci est proportionnelle à l'énergie reçue : la constante reliant les deux quantités est déterminée par étalonnage du dé - tecteur à l'aide d'un laser à gaz dont on connait la puissance.

Nous avons par cette méthode mesuré des énergies de l'ordre de 2 mJ pour des impulsions de largeur 30 ns à $\frac{1}{e}$, et sur le mode TEM00, filtré par un diaphragme de 2 mm. Si on représente le champ électrique associé dans le plan du détecteur en fonction des coordonnées cylin-

driques r,Θ et du temps par :

$$E(r,\Theta,t) = E_o \, e^{-\frac{r^2}{2r_o^2}} \, e^{-\frac{t^2}{2\delta^2}}$$

Le flux total du vecteur de Poynting par unité de temps vaut, en MKSA :

$$\frac{\varepsilon_o C}{2} \Pi E_o^2 r_o^2 e^{-\frac{t^2}{\delta^2}}$$

Et l'énergie reçue est donnée par :

$$W = \frac{\varepsilon_o C}{2} \Pi^{3/2} E_o^2 \delta r_o^2$$

2δ est la durée de l'impulsion inductrice à $\frac{1}{e}$ et vaut 30 ns
Avec r_o = 0,8 mm, il vient :

$$E_o = 5{,}3 \cdot 10^6 \text{ V.m}^{-1} \text{(MKSA)}$$

ou encore :

$$E_o = 177 \text{ Stat V. cm}^{-1} \text{ (CGS)}$$

2 . Le laser d'analyse et la détection

Un reproche que l'on peut formuler vis à vis du traitement des données adopté pour les expériences d'Effet Kerr Optique sur les cristaux liquides réalisées jusqu'ici {15} {16} {17} {18} est de n'avoir pas tenu compte de la réponse impulsionnelle du photomultiplicateur détectant la biréfringence induite. Il nous a donc paru souhaitable d'éprouver la validité de cette simplification d'une part par le calcul -ce point de vue sera développé dans les deux prochains chapitres- , d'autre part en utilisant successivement deux détecteurs de bandes passantes différentes.

Nous avons choisi de travailler d'abord dans les conditions du montage de J. PROST et J.R. LALANNE {15} , c'est à dire avec une onde d'analyse à 632,8 nm fournie par un laser Hélium - Néon, et un photomultiplicateur la Radiotechnique XP 1002.

Dans une seconde expérience, nous avons adopté un La Radiotechnique XP 2020, plus rapide et présentant un maximum de sensibilité vers 400 nm. C'est pourquoi nous avons utilisé dans ce cas, un laser Hélium - Cadmium, à 441,6 nm.

Les caractéristiques de rapidité du XP 1002 et du XP 2020 sont résumées dans le tableau ci - dessous :

	Tension d'ali - mentation	Temps de montée	Ecart - type des fluctuations du temps de transit	Réponse impulsionnelle à mi-hauteur
XP 1002	1800 V	4 ns	4 ns	
	1700 V			3,6 ns
XP 2002	2500 V	1,5 ns	0,3 ns	2,4 ns

Les réponses impulsionnelles des deux photomultiplicateurs ont été étudiées à l'aide d'impulsions lumineuses brèves :

* *picosecondes, à 5300 Å, dans le cas du XP 1002* {14}. *La courbe obtenue par cette technique est nettement dissymétrique : on observe une montée raide, quasi rectiligne, en 2,6 ns, suivie par une relaxation entachée d'un fort trainage, paramétrable par une exponentielle décroissante avec un temps caractéristique de 3,3 ns environ.*

** *de largeur <0,9 ns et délivrées par un générateur d'éclairs dans le cas du XP 2020. Sa réponse est très sensiblement symétrique et quasi exempte de trainage.*

On conçoit donc que la cinétique des signaux de biréfringence induite sera moins distordue par la réponse symétrique du XP 2020 que par celle, asymétrique, du XP 2020. C'est cette raison, beaucoup plus que la différence, peu importante, entre les largeurs à mi - hauteur des réponses impulsionnelles, qui justifiait notre préférence pour le XP 2020.

Le laser d'analyse que nous avons utilisé dans notre première série de mesures, à λ_A = 6328 Å, est un **COHERENT RADIATION ,MODEL 80,** de 3,5 mW. Par la suite, devant mesurer la constante de Kerr de notre composé par comparaison avec celle, nettement plus faible, du sulfure de carbone, nous avons dû faire appel à une version plus puissante, le **SPECTRA PHYSICS, MODEL 125,** de 50 mW. Toutefois, celui - ci possédant une cavité de 1,80 m, les battements entre modes longitudinaux adjacents conduisent à une modulation du faisceau avec une période de l'ordre de 10 ns, extrêmement génante puisque du même ordre que les temps de relaxation que nous devions mesurer. Ce problème, qui se posait identiquement avec notre laser Hélium-Cadmium **SPECTRA PHYSICS MODEL 185** a été résolu par insertion dans la cavité d'un étalon Fabry - Pérot, dont **SPECTRA PHYSICS** fournit les versions adaptées aux différentes gammes de longueurs d'onde visibles (Ex : MODEL 85 - B pour λ = 6328 Å). Cette méthode, désormais classique, permet,

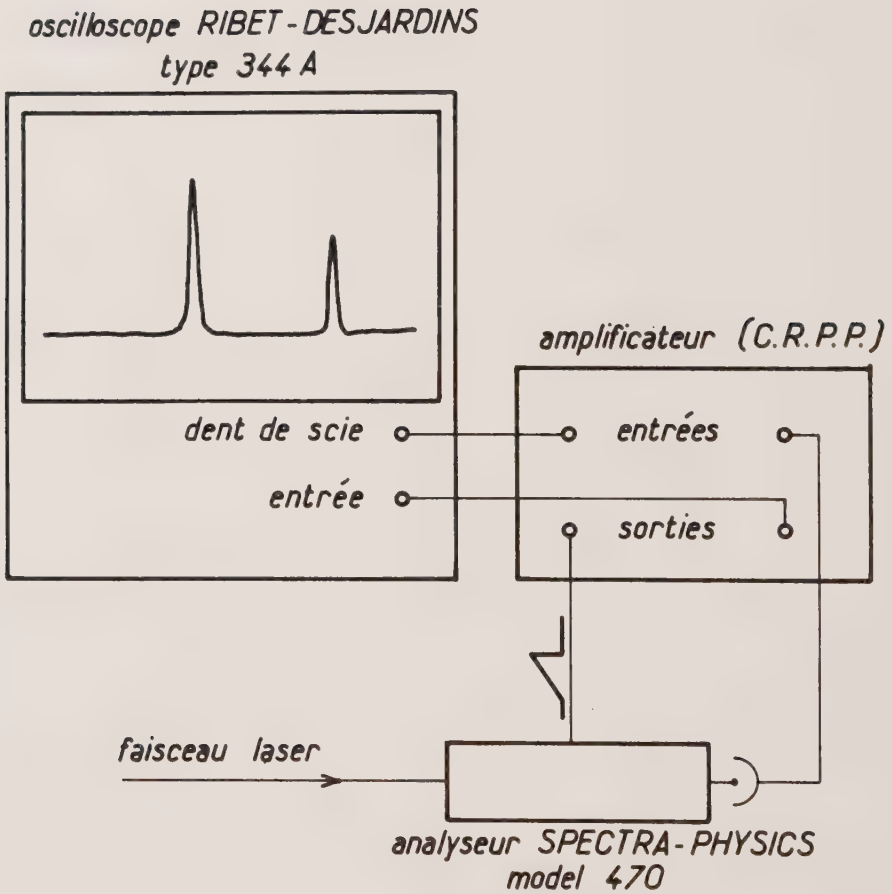


Fig. II - 7 : Dispositif d'observation des modes longitudinaux du laser d'analyse

par réglage fin de l'orientation de l'étalon, la sélection d'un mode unique. L'opération est contrôlée par le dispositif représenté sur la figure II - 7 : l'analyseur est un interféromètre de Fabry - Perot dont un des miroirs, supporté par un matériau piezoélectrique, est déplacé par application d'une rampe de tension électrique périodique : celle - ci est fournie par la dent de scie d'un oscilloscope, convenablement amplifiée. Ainsi, la fréquence f pour laquelle l'analyseur présente un maximum de transmission peut être déplacée le long de la raie Doppler du laser . La lumière transmise, détectée par une photodiode et observée en synchronisme avec la dent de scie, est maximale à chaque fois que f coïncide avec un mode longitudinal.

Les valeurs typiques des différents paramètres du montage sont les suivantes :

- *Bande passante de l'analyseur : 20 ou 40 MHz*
- *Intervalle spectral libre : 2 ou 8 GHz*

} suivant la gamme de longueurs d'onde

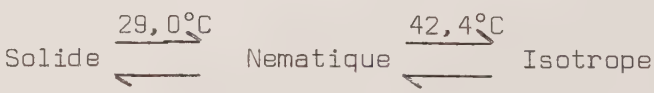
- *Fréquence de la dent de scie : 1 kHz*
- *Amplitude de la dent de scie au niveau de l'analyseur : < 200 V et réglable par le gain de l'amplificateur.*

En fonctionnement momomode, nous avons mesuré des puissances maximales de 30 mW pour le MODEL 125 et 50 mW pour le MODEL 185 à 4416 nm. Signalons que nous avons observé dans les deux cas une modulation parasite vers 50 kHz, probablement attribuable à des oscillations de plasma au sein du milieu amplificateur du laser. Heureusement cette fréquence est suffisamment basse pour n'être pas génante dans une expérience d'Effet Kerr Optique.

3 . Le composé étudié : le NEMATEL 105

Le MBBA, qui a fait l'objet des deux premiers travaux en Effet Kerr Optique sur les cristaux liquides {14} {15} , a l'inconvénient bien connu d'être relativement instable et impur. Nous avons choisi de le remplacer par le p - méthoxy - benzoate - p - n - pentyl benzène (**NEMATEL 105**), que notre laboratoire a pu se procurer auprès de Mr J.C. DUBOIS, de la Thomson - CSF, peu avant le début de nos travaux, et dont la formule est donnée ci - dessous :

Le pontage C(=O) - O, beaucoup plus solide que celui des bases de Schiff, assure une bonne stabilité à la molécule. Le NEMATEL 105 est resté parfaitement incolore pendant toute la durée de nos expériences et n'a été repurifié qu'une seule fois en trois ans, entre nos deux séries de mesures à 6328 et 4416 Å. Enfin, ses propriétés mésomorphes sont très semblables à celles du MBBA :



Notons, cependant, que la température de transition nématique - isotrope a décru d'environ 1°C en l'espace de 18 mois.

Par ailleurs, contrairement au MBBA, le NEMATEL 105 ne donne pas lieu au phénomène de *"Diffusion dynamique"* {43} {44} : c'est la preuve que le moment dipolaire permanent porté par la molécule est sensiblement parallèle à l'axe de plus grande polarisabilité. On dit dans ce cas que le matériau est positif. Macroscopiquement, cette propriété se traduit par une constante de Kerr positive en champ statique ou basse fréquence.

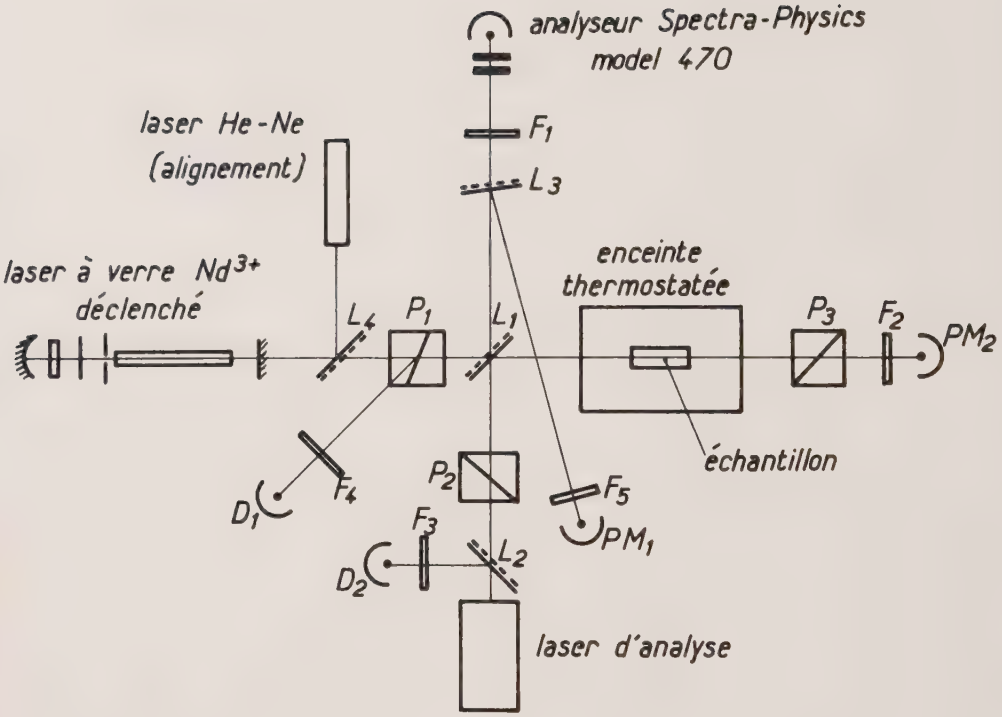
4 . Le montage d'Effet Kerr Optique (Fig. II-8)

a) L'onde inductrice

L'onde inductrice est polarisée à l'extérieur de la cavité du laser à néodyme par un prisme de Glan dont les axes sont orientés à 45° de la verticale. La partie du faisceau éjectée est recueillie par une cellule rapide CSF CPA 1443 qui déclenche les oscilloscopes. Nous avons observé que le faisceau infrarouge à la sortie du laser était parallèlement polarisé avec un taux (ou suivant une direction) variant aléatoirement d'un tir à l'autre . En conséquence, la cellule D_1 ne peut pas servir pour la mesure de l'impulsion inductrice, qui doit être effectuée au - delà de P_1 : c'est le rôle du photomultiplicateur PM_1.

b) La régulation en température

Le NEMATEL 105 est contenu dans une cellule de verre, de longueur : 4 cm. L'étanchéité, au niveau des faces traversées par la lumière et du bouchon, est assurée par un film d'élastomère souple (Rhône - Poulenc CAF 4). La thermostation que nous avons utilisée dans notre première série de mesures (λ_A = 6328 Å) a été décrite dans les thèses de R. LEFEBVRE et B. MARTIN . Le dispositif que nous avons adopté par la suite est d'un principe différent : l'échantillon est au centre d'un cylindre de cuivre, chauffé par 2 résistances R_1 et R_2 (Fig. II - 9).



P_1, P_3	prismes de Glan
P_2	prisme de Wollaston
D_1	cellule CSF CPA 1443
D_2	photodiode HEWLETT-PACKARD 5082-4207
PM_1	photomultiplicateur LA RADIOTECHNIQUE 150 CVP
PM_2	photomultiplicateur LA RADIOTECHNIQUE XP 1002 ou XP 2020
F_1, F_3	filtres MTO Athervex T_a
F_2	filtre interférentiel ORIEL
F_4, F_5	filtres MTO DIH 70 b
L_1, L_2, L_3, L_4	lames de verre

Fig. II - 8 : Montage d'Effet Kerr Optique

L'asservissement de température est piloté par une sonde au platine, disposée au voisinage de R_1 et R_2, et dont la résistance est maintenue constante et égale à une valeur fixée à l'avance par l'opérateur. Cette résistance de référence, qui détermine la température de l'enceinte, est elle - même stabilisée par une régulation annexe. Une deuxième sonde de platine, placée loin de R_1 et R_2 , mesure la température de l'enceinte, qui est affichée numériquement, au 1/100°C. D'autre part, un manchon de dural assure une conduction thermique aussi élevée que possible entre la cellule de verre et la paroi de cuivre. Deux tubes fins en acier inoxydable supportent l'enceinte, qui est enchassée dans une coquille de polystyrène expansé dont la surface interne, en regard du cylindre de cuivre, est tapissée par une feuille d'aluminium.

Pour évaluer les performances de l'ensemble, nous avons mesuré la température de l'échantillon en plaçant au centre d'une cellule identique à celle utilisée dans le montage et remplie avec du benzène, la sonde d'un thermomètre à quartz HEWLETT-PACKARD 2801 - A. Dans la gamme de températures [35° , 60°], nous avons obtenu les résultats suivants :

- *sur un intervalle de temps de l'ordre de 30 mn, la température est stable à ± 2 . 10^{-3}°C près. (Souvent à ± 10^{-3}°C).*

- *au bout de plusieurs heures, elle peut dériver de quelques 10^{-3}°C .*

- *lorsqu'on change de température, le temps nécessaire pour atteindre la stabilisation optimale est de 30 mn environ. Toutefois, au bout de 10 à 15 mn, on obtient ± 10^{-2}°C.*

- *la différence de températures le long de l'axe du cylindre de cuivre, entre le centre et une extrémité, est inférieure à 10^{-2}°C .*

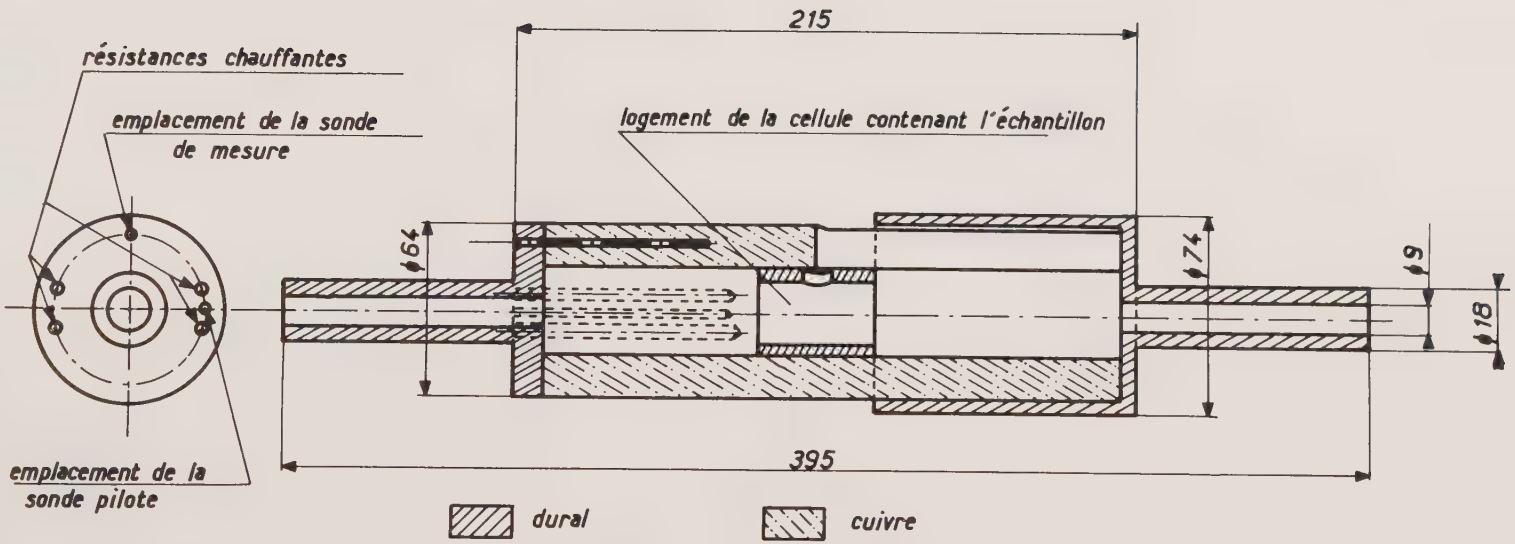


Fig. II - 9 : Enceinte thermostatée

Enfin, nous avons constaté que la sonde au platine de lecture, à son emplacement normal ou au centre de la cellule de benzène, indiquait la même température.

Signalons, cependant, que l'appareil est probablement très sensible aux perturbations du secteur : il arrive que la température fluctue soudainement de plusieurs centièmes de degré .

c) *L'onde d'analyse*

L'amplitude de l'onde d'analyse, au moment du tir, est mesurée par une photodiode HEWLETT-PACKARD 5082-4207, couplée à un oscilloscope à mémoire TEKTRONIX 7623 en parallèle avec une résistance de charge de 33 kΩ. L'amplificateur vertical, 7A16A, d'impédance d'entrée 1 MΩ, a une bande passante de 225 MHz. Le faisceau est polarisé verticalement par un prisme de Wollaston (P_2) croisé avec le prisme de Glan P_3. Le faisceau du laser COHERENT RADIATION Model 80, à la sortie de la cavité, est en moyenne non polarisé mais peut présenter, sur un intervalle de temps bref, un taux de polarisation non nul. Pour que l'amplitude mesurée par D_2 soit effectivement proportionnelle à celle de l'onde d'analyse, il est donc nécessaire, dans ce cas, d'insérer entre L_2 et D_2, un polariseur réglé parallèlement à P_2. Les lasers SPECTRA PHYSICS Model 125 et 185 délivrent des faisceaux polarisés verticalement et ne posent pas ce problème.

d) *L'enregistrement des signaux*

Le photomultiplicateur PM_1 est relié directement à un amplificateur 7A19, d'impédance d'entrée 50 Ω et de bande passante 500 MHz, équipant un oscilloscope monocanon TEKTRONIX 7904. Le signal de biréfringence induite, donné par PM_2, est retardé de 75 ns par une ligne à retard TEKTRONIX 7M11 (de temps de montée 175 pS), avant d'être amplifié par un deuxième tiroir 7A19. Les deux im-

pulsions, ainsi séparées, peuvent alors être additionnées et visualisées sur l'écran de l'oscilloscope. L'enregistrement est réalisé par photographie, sur film POLAROID Type 410.

e) Superposition

Le faisceau infrarouge brûle le noir d'une photographie POLAROID de part et d'autre de la cuve contenant le NEMATEL 105. Cette propriété permet une superposition très précise des ondes inductrice et d'analyse. Nous avons constaté que le réglage n'était pratiquement pas dégradé au bout d'une journée de manipulation.

f) Linéarité du montage et absorption du NEMATEL 105

Pour étudier l'absorption à 1,06 µm du NEMATEL 105, il suffit de remplacer PM_2 par un autre photomultiplicateur sensible à cette longueur d'onde. On mesure alors le rapport I_2/I_1 des intensités au niveau des deux détecteurs successivement en l'absence et en présence de la cuve contenant l'échantillon. Nous nous sommes aperçus, à l'occasion de cette expérience très simple, que notre montage, tel que nous l'avions conçu initialement, n'était absolument pas linéaire vis à vis de l'onde infrarouge. Nous avons mesuré, la cuve ayant été retirée, des valeurs de I_2/I_1 variant tout à fait aléatoirement, quelle que fût I_2. (L'écart atteignant couramment 50 %). Cette bizarrerie ne semble donc guère attribuable à un phénomène typiquement d'Optique Non Linéaire. Nous avons vainement remplacé et éloigné nos détecteurs. Récemment même, alors que l'anomalie était réapparue sur un nouveau montage, les services techniques du laboratoire ont réalisé, à notre demande, un blindage particulièrement soigné autour du laser et de l'ensemble de ses alimentations. Sans amélioration : l'origine du problème n'est donc pas électrique.

Remplacer les composants optiques (en particulier les lames L_2 et L_3) par des séparateurs à couches minces s'est également avéré inefficace. Toutefois, en modifiant les emplacements de L_2 et du photomultiplicateur PM_1, nous sommes arrivés, très empiriquement, à un écart à la linéarité toujours inférieur à 10 % : comportement satisfaisant, qui a été préservé pendant toute la durée de notre travail.

A l'heure actuelle, nous ne connaissons pas d'interprétation valable du phénomène. Nous pensons, cependant, qu'on pourrait incriminer les structures transverse et longitudinale du faisceau infrarouge.

Aux longueurs d'onde d'analyse, 632,8 et 441,6 nm, nous n'avons pas eu de problème de linéarité.

Nous donnons, ci-contre, les valeurs du coefficient d'absorption en intensité du NEMATEL 105.

g) Proportionnalité de la biréfringence induite à E_I^2

Pour des valeurs suffisamment élevées de l'intensité E_I^2 du champ inducteur, la biréfringence induite s'écarte par valeurs inférieures de la loi en $B\lambda E_I^2$. On explique généralement cette anomalie par l'apparition du phénomène d'autofocalisation. Nous n'entrerons pas dans la discussion des mécanismes, nombreux et complexes, qui en sont responsables. Signalons simplement que, dans les liquides possédant une constante de Kerr élevée, c'est la réorientation moléculaire qui joue le plus grand rôle. Corrélativement, des effets non linéaires sont engendrés, absorption à deux photons, effets Raman et Brillouin stimulés {45} {46}, qui consomment une partie de l'énergie de l'onde inductrice.

Par ailleurs, la quantité que nous mesurons n'est pas la biréfringence induite Δn, mais la transparence in-

λ = 6328 Å											
T (°C)	42	42,2	42,4	42,6	42,8	43	44	45	50	57	65
$\alpha(m^{-1})$	4,38	4,08	3,45	2,93	2,70	2,68	1,74	1,44	1,40	1,11	0,14

λ = 4416 Å											
T (°C)	42,10	42,31	42,72	43,12	44,20	45,06	47,15	49,11	51,19	53,16	57,11
$\alpha(m^{-1})$	32,10	24,0	14,78	12,08	7,58	7,58	3,40	3,56	3,20	2,40	2,02

λ = 1,06 µm											
T (°C)	42	42,2	42,4	42,6	42,8	43	44	45	50	57	63
$\alpha(m^{-1})$	3,48	3,48	3,48	3,48	3,17	3,17	2,86	2,25	1,65	1,36	0,79

COEFFICIENT D'ABSORPTION EN ENERGIE DU NEMATEL 105

AUX TROIS LONGUEURS D'ONDE UTILISEES

duite dans la cellule de Kerr de longueur l. Celle - ci est donnée par :

$$\sin^2 \frac{\Delta\psi}{2} = \sin^2 \frac{\Pi}{\lambda} \Delta n \, l$$

$$= \sin^2 \Pi \, l \, B \, E^2$$

Les figures II - 10 et II - 11 montrent, pour les valeurs les plus élevées de l'intensité infrarouge, que le signal mesuré cesse d'être proportionnel à I_{IR}^2. On peut supposer que dans cette région, $\sin^2 \frac{\Delta\psi}{2}$ ne peut plus être approximé par $(\frac{\Delta\psi}{2})$. Mais on peut également incriminer l'autofocalisation du faisceau inducteur. Nous n'avons pas cherché à déterminer les importances respectives de ces deux contributions, nous contentant, pour la commodité de nos mesures, de définir une valeur limite de l'intensité infrarouge en deça de laquelle transparence induite et I_{IR}^2 sont proportionnels. Ajoutons que ces mesures préliminaires ont été réalisées près de la transition nématique - isotrope., où la constante de Kerr est maximale.

II - MESURE DU TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAL DU NEMATEL 105 EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Le groupe de RMN du laboratoire a aimablement mis à notre disposition l'appareil de mesure de temps de relaxation magnétique nucléaire conçu par M. Claude CAZEAUX, dans le cadre de sa thèse de Docteur - Ingénieur {47}. Le principe de son fonctionnement est décrit dans le mémoire rédigé par l'auteur.

L'objet de notre travail était la mesure du temps longitudinal T_1 du NEMATEL 105 en phase isotrope. Nous avons, pour ce faire, utilisé la méthode de HAHN {48},qui, rappelons - le, consiste en une séquence de deux impul - sions de 90°, I et II, séparées par un intervalle de temps τ.

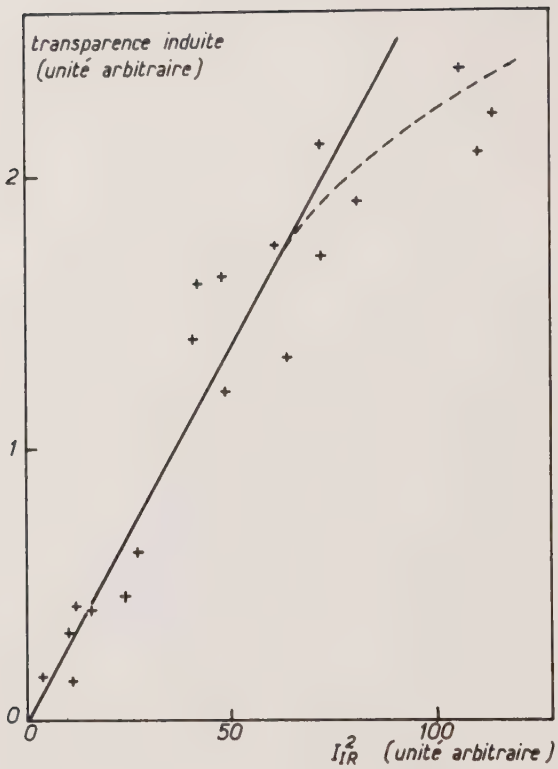


Fig. II - 10 : Vérification de la loi en I_{IR}^2 pour λ_A = 632,8 nm

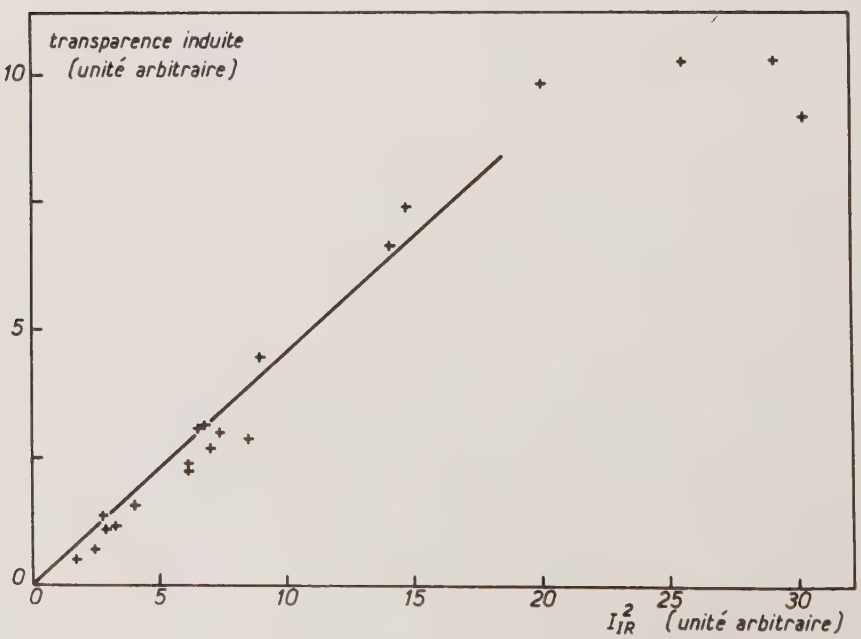


Fig. II - 11 : Vérification de la loi en I_{IR}^2 pour λ_A = 441,6 nm

1 - Réglages de l'appareil

Nous avons adopté le protocole suivant :

- *l'impulsion I déclenche le balayage d'un oscilloscope, sur lequel on observe le premier signal de précession libre. On recherche la résonance en faisant varier le champ magnétique statique et la fréquence d'émission.*

- *le signal obtenu est rendu maximum par réglage de l'extension de l'impulsion I, qui est alors de 90°.*

- *on attaque, ensuite, l'échantillon par la séquence I, τ, II. On modifie la durée et la phase de l'impulsion II, jusqu'à ce que le deuxième signal de précession libre soit maximum. Pour des valeurs de τ très supérieures à T_1, les deux signaux suivant I et II doivent être d'amplitudes sensiblement égales.*

2 - La régulation en température de l'échantillon

La température de la cellule de mesure est fixée par un circuit à eau, couplé à une régulation HAAKE. L'étalonnage que nous avons effectué à l'aide d'un thermocouple CHROMEL - ALUMEL a montré que la température de l'échantillon différait de 4 à 5°C de celle affichée sur l'appareil. De plus, la stabilisation n'est pas meilleure que ± 0,1°C.

3 - Préparation de l'échantillon

L'oxygène en solution, impureté paramagnétique susceptible de fausser nos mesures, a été soigneusement éliminé par la technique du *"Freeze - pump - thaw"* : l'échantillon est contenu dans une ampoule reliée à un groupe de pompage ; la méthode consiste à répéter la séquence chauffage - recristallisation - pompage. Quand l'opération est terminée, l'ampoule est scellée.

4 - Mesure de T_1

Nous avons dans un premier temps, procédé à une estimation grossière de T_1, en utilisant une séquence 180° τ 90° : une gamme convenable de valeurs de τ a pu ainsi être déterminée pour l'application de la méthode HAHN. Il s'agit dans ce cas de mesurer *"au vol"* sur l'écran de l'oscilloscope, les amplitudes M_o et $M(\tau)$ des signaux de précession libre suivant les impulsions I et II. Chaque rapport $\frac{M(\tau)}{M_o}$ est le résultat d'une moyenne effectuée sur plusieurs séquences 90° τ 90°. L'imprécision résultante sur T_1 est de l'ordre de 15 %.

Signalons que les impulsions I et II que nous avons utilisées étaient de durées différentes : respectivement 2,4 µs et 5 µs. Ceci est dû à ce que les générateurs correspondants délivrent des champs radiofréquences d'amplitudes différentes.

III - ANALYSE DES DONNEES ET RESULTATS

I - EFFET KERR OPTIQUE

Nous supposons que les faisceaux inducteur et d'analyse se propagent suivant l'axe z d'un référentiel x y z. Soit **l** la longueur de la cellule contenant l'échantillon, et α_A le coefficient d'absorption en énergie du composé à la fréquence d'analyse. Désignons par $\Delta n(z,t)$ la biréfringence induite au point z à l'instant t par l'onde infrarouge, d'intensité $I_{IR}(z,t)$, et par α_{IR} le coefficient d'absorption en énergie à λ = 1060 nm.

Comme nous l'avons vu au chapitre I :

$$\Delta n(z,t) = B\,\lambda_A\, I_{IR}(z,t) \otimes \left[f(t)\delta(r)\right]$$

avec

$$f(t) = \frac{1}{\tau}\, y(t)\, e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{\nu}{A}$$

(Rappelons que y(t) est la fonction échelon de Heavyside, que $A = a(T-T^*)^{\alpha}$ est le premier coefficient du développement de LANDAU - DE GENNES de l'énergie libre (3), et que ν est un coefficient hydrodynamique, homogène à une viscosité).

Au point z de la cellule, les composantes suivant x et y du champ d'analyse sont déphasées d'un angle :

$$\Delta\psi(z,t) = \frac{2\Pi}{\lambda_A} e^{-\frac{\alpha_A}{2} z} \int_0^z \Delta n(z,t)dz$$

La transparence induite est proportionnelle à $\sin^2 \frac{\Delta\psi}{2}$. Comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent, nous avons choisi de travailler dans les conditions où :

$$\sin^2 \frac{\Delta\psi}{2} \simeq (\frac{\Delta\psi}{2})^2$$

Les temps de relaxation orientationnelle du NEMATEL 105, en phase isotrope, sont au moins de quelques nanosecondes. Par conséquent, nous pouvons négliger l'effet de groupe entre les ondes inductrice et d'analyse et ne tenir compte, dans la variation le long de l'axe z de l'intensité infrarouge que de l'absorption du milieu à 1060 nm :

$$I_{IR}(t,z) = e^{-\alpha_{IR} z} I_{IR}(t)$$

Soit I_A l'intensité de l'onde d'analyse. L'intensité transmise par le polariseur de fermeture P_2 est donc :

$$S_K(t) = I_A \left[\Pi \; B \; \rho \; (I_{IR}(t) \otimes f(t))\right]^2 \qquad (17)$$

avec

$$\rho = e^{-\frac{\alpha_A}{2} l} \cdot \frac{1 - e^{-\alpha_{IR} l}}{\alpha_{IR}}$$

Enfin, soit R(t) la réponse impulsionnelle du photomultiplicateur PM_2. Le signal exploité est donné par :

$$S(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_K(t-t')\, R(t')\, dt'$$

$$= I_A\, (\Pi B \rho)^2 \left[I_{IR}(t) \otimes f(t) \right]^2 \otimes R(t) \qquad (18)$$

1 - Mesure du temps de relaxation orientationnelle

Les figures III - 1 et III - 2 sont des exemples des signaux que nous avons obtenus pour les deux longueurs d'onde d'analyse utilisées. La figure III - 3 représente le logarithme du signal de biréfringence induite de la figure III - 1. Cette transformation a été effectuée sur l'ensemble des courbes que nous avons enregistrées pour λ_A = 632,8 nm grâce à une calculatrice HEWLETT - PACKARD 9821 A, associée à un lecteur de courbes 9864 A et à une table traçante 9862 A.

Les courbes que nous avons obtenues de cette manière, pour toutes les températures explorées jusqu'à 55°C, montrent une descente sensiblement rectiligne jusqu'au voisinage immédiat de leurs sommets. Nous avons donc pu déterminer très directement les valeurs du temps de relaxation en mesurant les pentes de ces droites.

Cette méthode ne tient évidemment pas compte de la distorsion de $S_K(t)$ par le produit de convolution (18). Nous allons, par un calcul simplifié, examiner la validité de cette simplification.

Dans la gamme des températures que nous avons exploitées, le temps de relaxation orientationnelle $\tau = \frac{\nu}{A}$ est toujours beaucoup plus grand que la largeur de la réponse R(t) du photomultiplicateur. Celle - ci est égale-

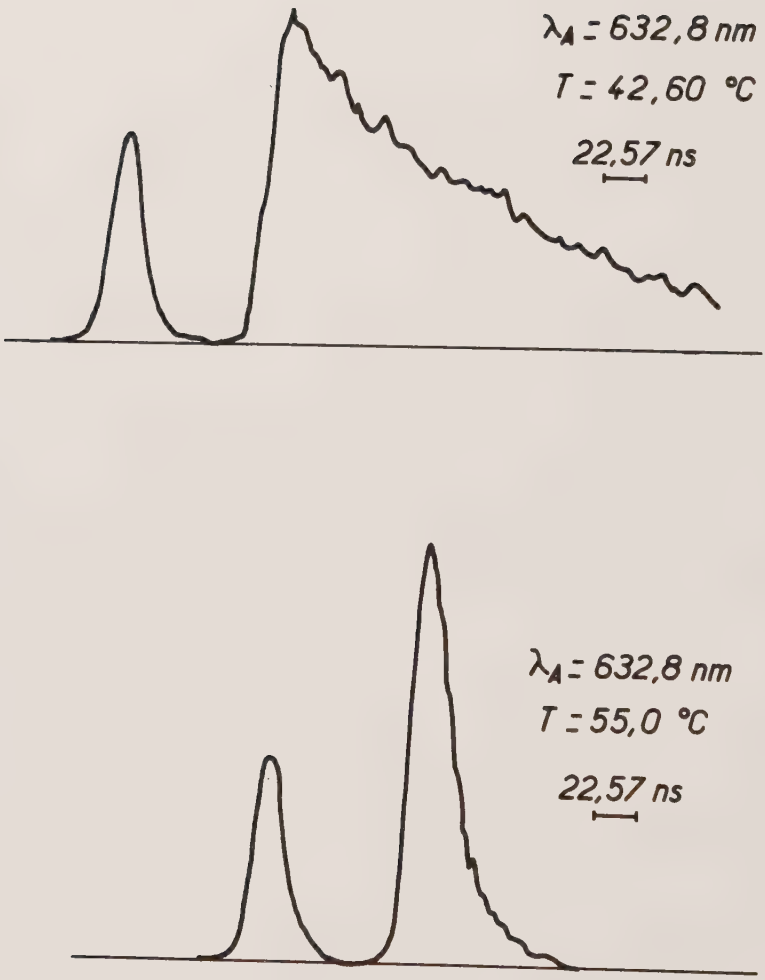


Fig. III - 1 : Impulsion inductrice et signal de biréfringence induite (λ_A = 632,8 nm)

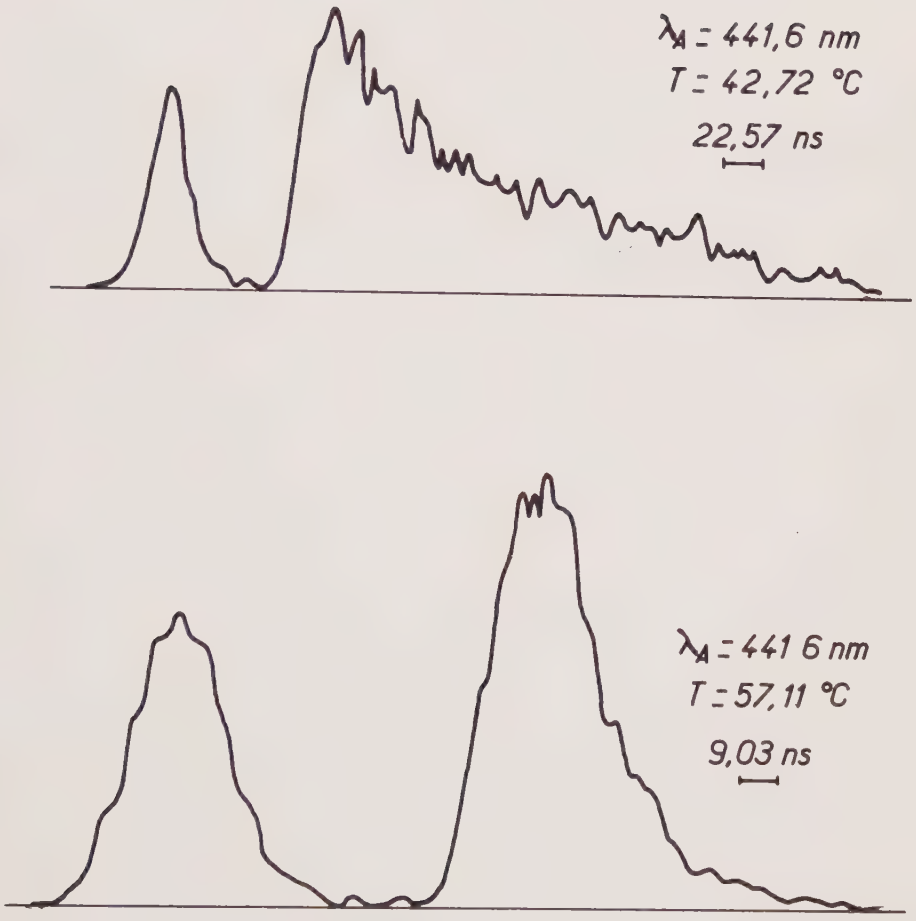


Fig. III - 2 : Impulsion inductrice et signal de biréfringence induite (λ_A = 441,6 nm)

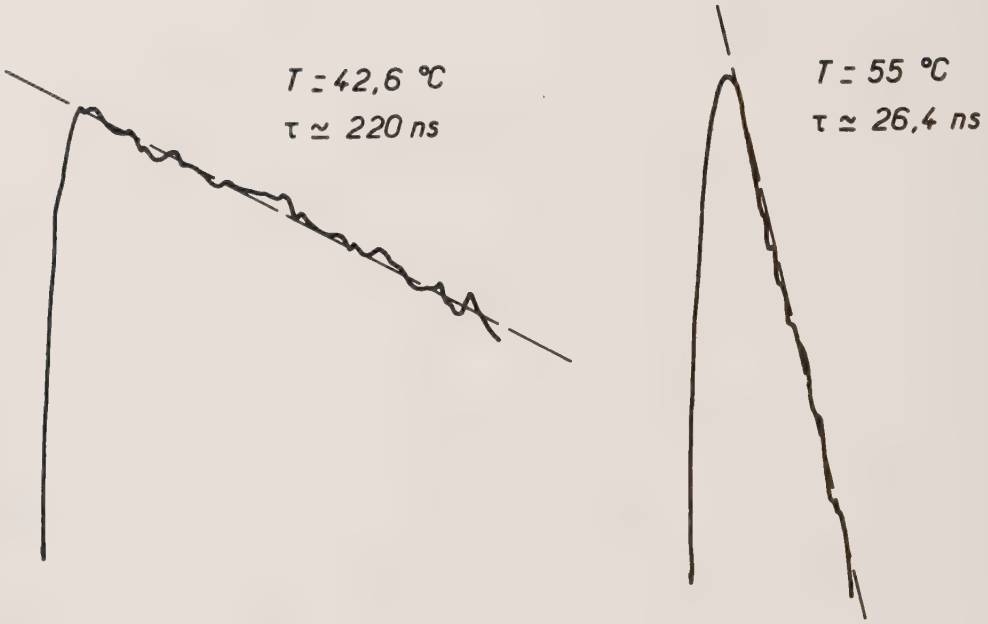


Fig. III - 3 : Logarithmes des signaux de biréfringence induite de la figure III 1

ment nettement inférieure à la durée 2δ de l'impulsion excitatrice, c'est à dire, qualitativement, devant le temps de montée du signal de biréfringence induite.

Par conséquent, $S_K(t-t')\ R(t')$ peut être convenablement approximé en remplaçant $S_K(t-t')$ par son développement au premier ordre en t', et :

$$S(t) \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} \left[S_K(t) - t' \frac{d}{dt} S_K(t)\right] R(t')dt'$$

$$= S_K(t) - \left[\frac{d}{dt} S_K(t)\right] \int_{-\infty}^{+\infty} t'R(t')dt'$$

(Nous avons supposé R(t) normée, i.e. $\int_{-\infty}^{+\infty} R(t)dt = 1$).

D'autre part, pour $t > 2\delta$

$$S_K(t) \propto e^{-\frac{2t}{\tau}}$$

et par conséquent :

$$S(t) \simeq \left(1 + \frac{2\varepsilon}{\tau}\right) S_K(t) \qquad (19)$$

avec

$$\varepsilon = \int_{-\infty}^{+\infty} t\ R(t)dt$$

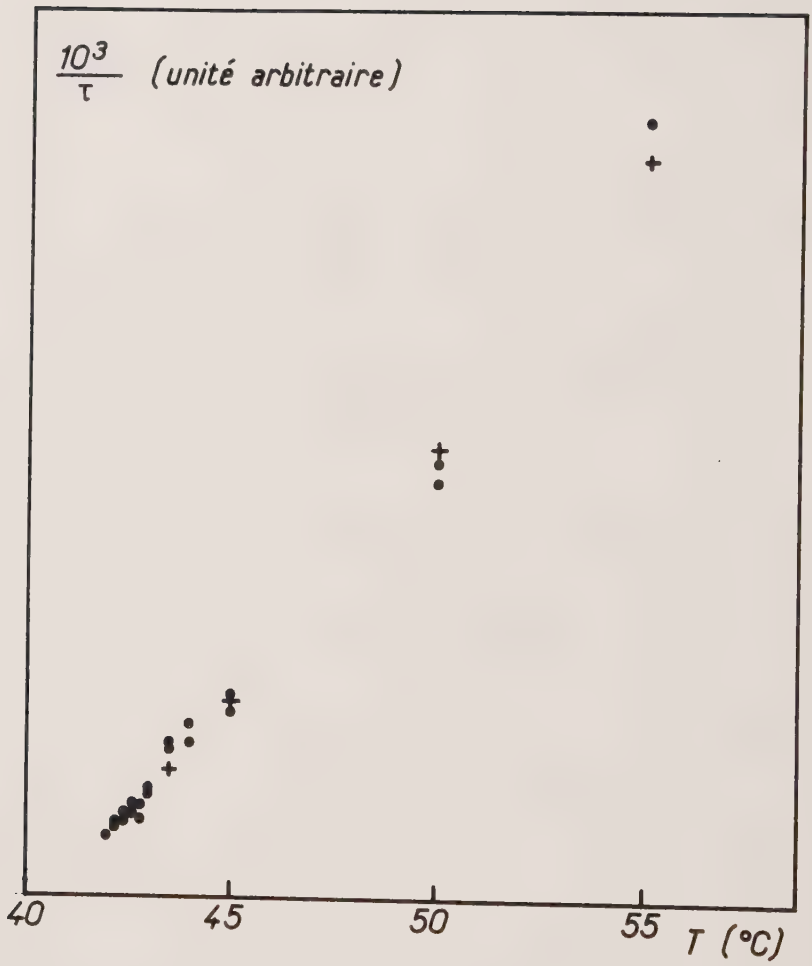


Fig. III - 4 : Inverse du temps de relaxation en fonction de la température (méthode logarithmique ; λ_A = 632,8 nm)

• : points expérimentaux

+ : paramétrage par $\tau = 4{,}17 \dfrac{e^{1500/T}}{T - 313{,}69}$

Ainsi, la relaxation du signal de biréfringence induite n'est pas distordue par le photomultiplicateur et la méthode que nous avons utilisée -nous l'appelerons logarithmique- est correcte.

Sur la figure III - 4, nous avons porté en fonction de la température, les valeurs de $\frac{1}{\tau}$ que nous avons obtenues de cette manière pour la série à $\lambda_A = 632,8$ nm. En accord avec les premières mesures effectuées par J.R. LALANNE sur le nematel 105 {17} affectant le coefficient ν d'une température d'activation de 1500 K, nous proposons le paramétrage suivant :

$$\tau_{(ns)} = 4,17 \frac{e^{\frac{1500}{T}}}{T - 313,69}$$

La température de transition virtuelle du second ordre, $T^* = 313,69$ K = 40,54 °C est inférieure d'environ 2°C à la température de transition du premier ordre T_K.

Nous avons, d'autre part, mis au point une méthode de détermination de τ plus rapide, par mesure de la largeur à mi-hauteur de nos signaux d'Effet Kerr. Nous négligeons encore la convolution par R(t) et paramétrons $I_{IR}(t)$ par la gaussienne

$$I_{IR}(t) = I_{IR}\, e^{-\frac{t^2}{\delta^2}}$$

et d'après (17) :

$$S_K(t) = \frac{1}{4} \Pi^3 I_A I_{IR}^2 \delta^2 B^2 \rho^2 e^{\frac{\delta^2}{2\tau^2}} \left\{ \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \left[1 + \mathrm{erf}\left(\frac{t}{\delta} - \frac{\delta}{2\tau}\right) \right] \right\}^2 \quad (20)$$

(Rappelons la définition de la fonction erreur :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \qquad)$$

Une série de courbes $S_K(t)$ a été calculée avec l'aide du service d'informatique du laboratoire. Nous en avons tiré une abaque τ - largeur à mi - hauteur, puis confronté les valeurs de τ déterminées par abaque et par méthode logarithmique sur la série à λ_A = 632,8 nm. Nous avons noté un désaccord croissant avec la température, atteignant 20% à 50°C. De plus, les valeurs de T^* diffèrent de 0,25°C. Il semble donc que la détermination de τ par mesure de largeur à mi - hauteur soit particulièrement sensible à l'influence de la réponse R(t) de la détection. Ce défaut était prévisible, cette méthode devant prendre en compte les parties ascendante et descendante du signal de biréfringence induite. Chacune d'elle, en effet, résulte d'une modification différente du signal originel $S_K(t)$:

- *sous la forme* $(1 + \frac{2\varepsilon}{\tau})S_K(t)$ *pour la partie descendante, qui n'est pas distordue*

- *au contraire, la partie ascendante est amortie d'autant plus que* τ *est petit. Le terme correctif, nettement plus compliqué que dans le cas précédent, est toujours proportionnel à* ε.

Le calcul de ε pour les photomultiplicateurs XP 1002 et XP 2020 donne les valeurs respectives 5 et 2 ns. La différence, importante, vient, comme nous l'avions indiqué qualitativement au chapitre précédent, du trainage de la réponse du XP 1002. Nous n'avons utilisé, pour la détermination des temps de relaxation dans notre deuxième série à

λ_A = 441,6 nm, que la méthode des largeurs à mi - hauteur. Compte tenu de la petitesse de ε dans ce cas, nous pensons que l'erreur systématique entachant nos résultats (figure III - 5) est faible devant la dispersion des valeurs de τ obtenues à une même température*.

Ainsi, conformément à ce que nous attendions, nos mesures du temps de relaxation sont en bon accord avec la loi de champ moyen $\tau = \frac{\nu}{a} (T-T^*)^{-1}$. Leur intérêt principal est de fixer la valeur de T^* et, par conséquent, d'éliminer une inconnue dans l'étude des variations thermiques de la constante de Kerr.

2 - Mesure des variations thermiques de la constante de Kerr

Le calcul simplifié de l'influence sur S(t) de la réponse du photomultiplicateur, que nous avons exposé au paragraphe précédent, ne permet pas de préciser l'erreur commise sur la détermination de la constante de Kerr B lorsqu'on approxime R(t) par la fonctionnelle $\delta(t)$. Nous avons donc procédé plus empiriquement, en dépouillant nos courbes par trois méthodes différentes, la troisième seulement prenant en compte la convolution de $S_K(t)$ par R(t).

a) Méthode des "sommets"

Il s'agit simplement de comparer la valeur crête du signal enregistré à celle, calculée par un ordinateur suivant (20) , de $S_K(t)$ pour la valeur de τ correspondante. Cette méthode est très proche, dans son principe, de celle adoptée par G.K. WONG et Y.R. SHEN {16} qui, au lieu de pointer les sommets de leurs signaux, relèvent leurs valeurs à l'instant O ; ce dernier étant défini par le maximum de l'impulsion inductrice.

---

*Rappelons que notre composé a été repurifié entre les deux séries de mesures. Aux incertitudes près, T^* et les valeurs de τ n'ont pas été modifiés.

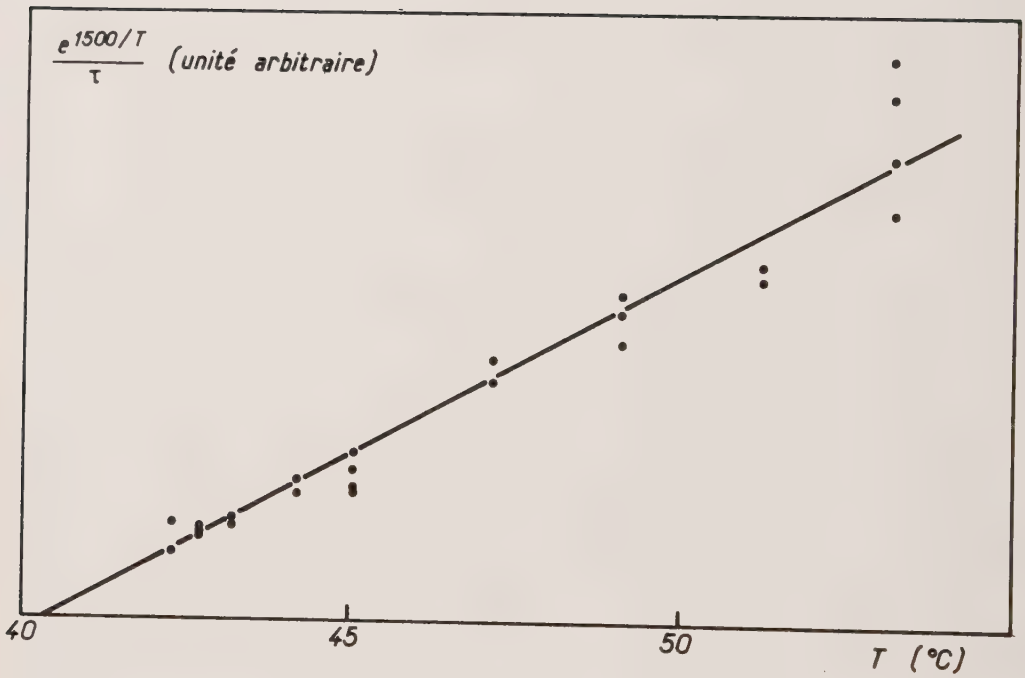


Fig. III - 5 : $\frac{e^{1500/T}}{\tau}$ en fonction de la température

(méthode des largeurs à mi-hauteurs ; λ_A = 441,6 nm)

Les résultats, pour les deux séries de mesures, sont donnés sur les figures III - 6 et III - 7, où $\frac{1}{B}$ est porté en fonction de la température.

b) Méthode "$\int \sqrt{S}$ "

Nous désignons par cette abréviation la méthode, très élégante, présentée par J. PROST {29} pour l'étude de la constante de Kerr du MBBA. Il s'agit, ici encore, de négliger la convolution de $S_K(t)$ par $R(t)$. Dans ces conditions :

$$\sqrt{S(t)} = \sqrt{I_A}\ \Pi B \rho\ I_{IR}(t) \otimes f(t)$$

et par conséquent :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{S(t)}\, dt = \sqrt{I_A}\ \Pi B \rho \int_{-\infty}^{+\infty} I_{IR}(t)\, dt$$

Ce traitement n'exige donc pas la connaissance de τ et n'impose aucune hypothèse restrictive quant à la forme de l'impulsion inductrice $I_{IR}(t)$. On peut remarquer, par ailleurs, que celle - ci n'est accessible que par l'intermédiaire du signal délivré par PM_1 (fig. II - 8), qui résulte de la convolution de $I_{IR}(t)$ par une réponse de photomultiplicateur. Mais :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[I_{IR}(t) \otimes R(t) \right] dt = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{IR}(t)\, dt$$

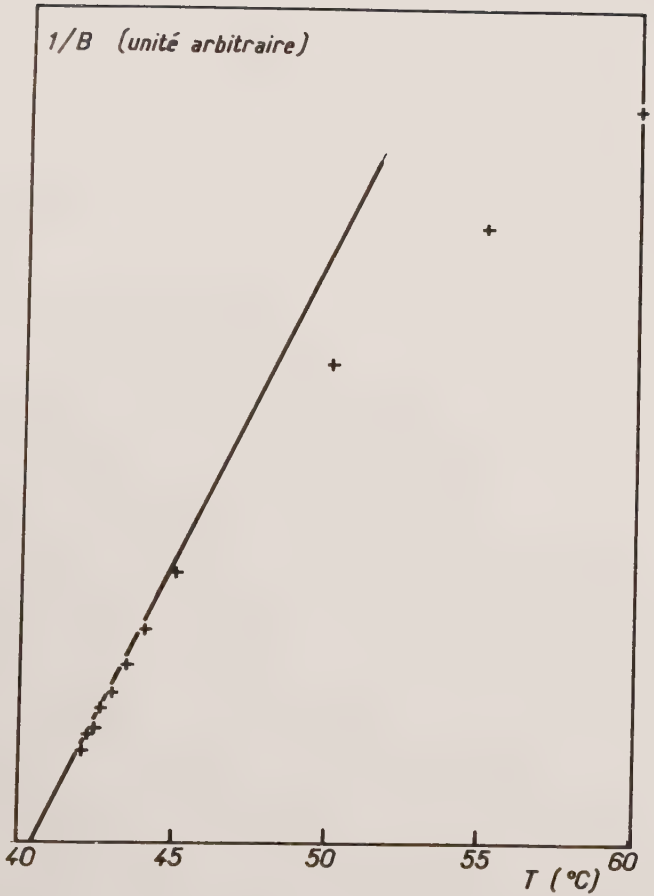


Fig. III - 6 : Inverse de la constante de Kerr en fonction de la température : méthode "des sommets". λ_A = 632,8 nm

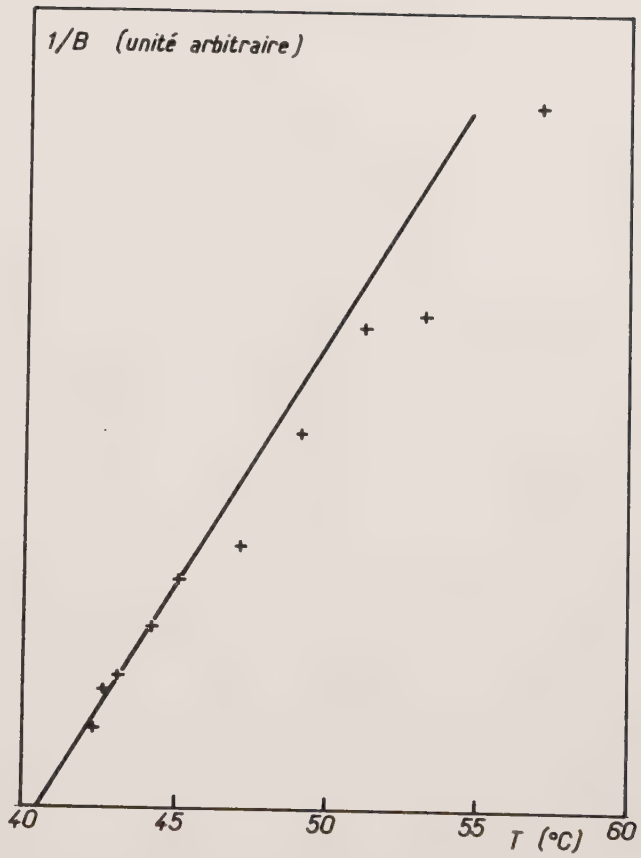


Fig. III - 7 : Inverse de la constante de Kerr en fonction de la température. Méthode "des sommets". λ_A = 441,6 nm

et, par conséquent, l'inconvénient est éliminé.

Les intégrales $\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{S(t)}\, dt$ et $\int_{-\infty}^{+\infty} I_{IR}(t)\, dt$ ont été calculées à partir des enregistrements de nos signaux à l'aide de la calculatrice HEWLETT - PACKARD 9821 A couplée au lecteur 9864 A. Les résultats, pour $\lambda_A = 632{,}8$ nm et $\lambda_A = 441{,}6$ nm sont présentés sur les figures III - 8 et III - 9.

c) Méthode "∫ S"

Le moyen le plus simple de tenir compte de la convolution de $S_K(t)$ par $R(t)$ est d'effectuer l'intégration de $S(t)$. En effet :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(t)dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[S_K(t) \otimes R(t) \right] dt$$

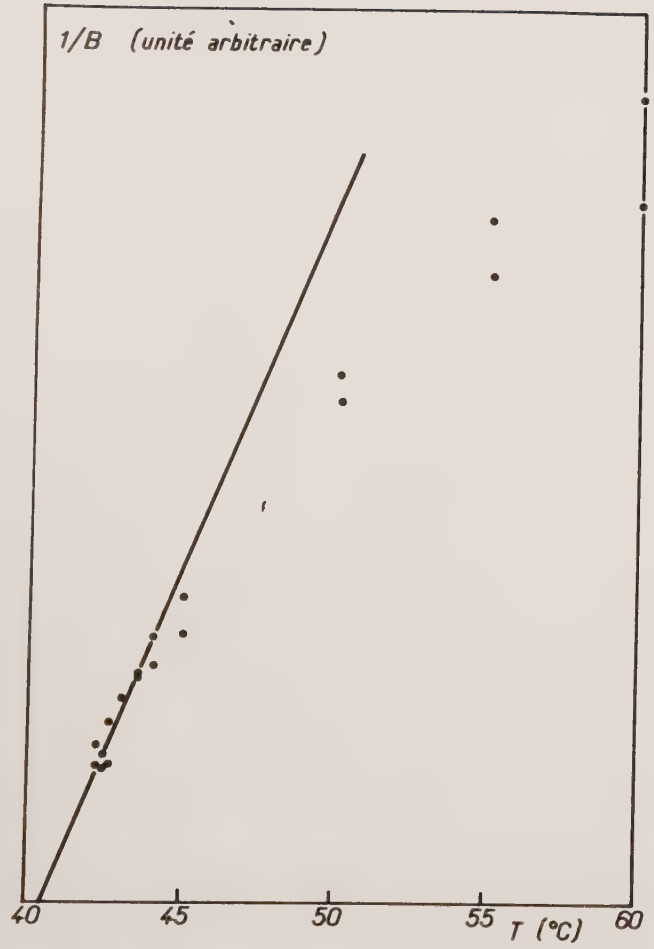
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} S_K(t)\, dt$$

$$= I_A (\Pi B \rho)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left[I_{IR}(t) \otimes f(t) \right]^2 dt$$

Pour aller plus loin par un calcul analytique, il est nécessaire d'adopter la forme (20) de $S_K(t)$, alors :

$$S_K(t) = \frac{1}{4} I_A \left[\int_{-\infty}^{+\infty} I_{IR}(t)dt \right]^2 B^2 \rho^2 e^{\frac{\delta^2}{2\tau^2}}$$

$$\left\{ \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \left[1 + \mathrm{erf} \left(\frac{t}{\delta} - \frac{\delta}{2\tau} \right) \right] \right\}^2$$



ig. III - 8 : Inverse de la constante de Kerr en fonction de la température. Méthode "$\int\sqrt{S}$". λ_A = 632,8 nm

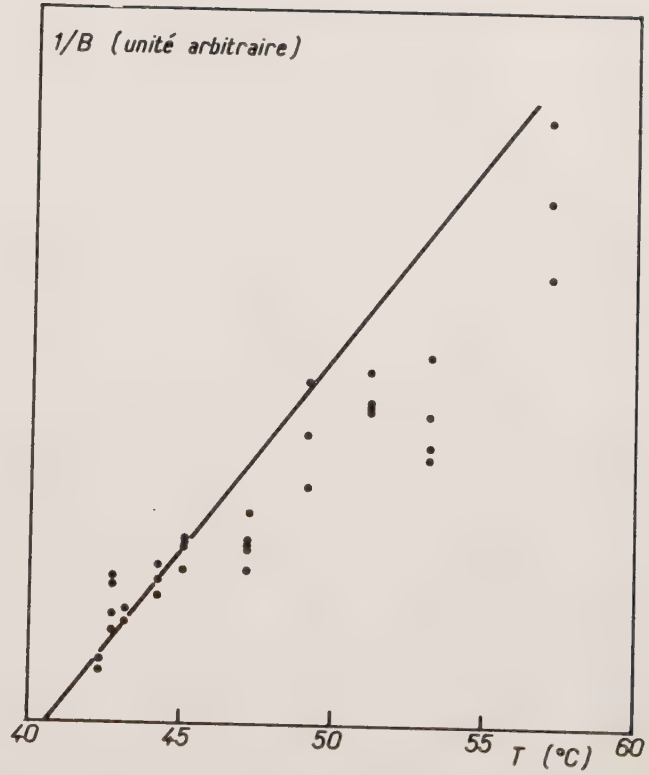


Fig. III - 9 : Inverse de la constante de Kerr en fonction de la température. Méthode "$\int\sqrt{S}$". λ_A = 441,6 nm

On remarque que :

$$\frac{dS_K}{dt} + \frac{2}{\tau} S_K(t) = \Pi^{3/2} I_A \left[\int_{-\infty}^{+\infty} I_{IR}(t)dt\right]^2 B^2\rho^2 e^{\frac{\delta^2}{2\tau^2}} \frac{1}{\delta\tau^2}$$

$$\cdot \left[1+\mathrm{erf}\left(\frac{t}{\delta} - \frac{\delta}{2\tau}\right)\right] e^{-\left(\frac{t}{\delta} + \frac{\delta}{2\tau}\right)^2}$$

or :

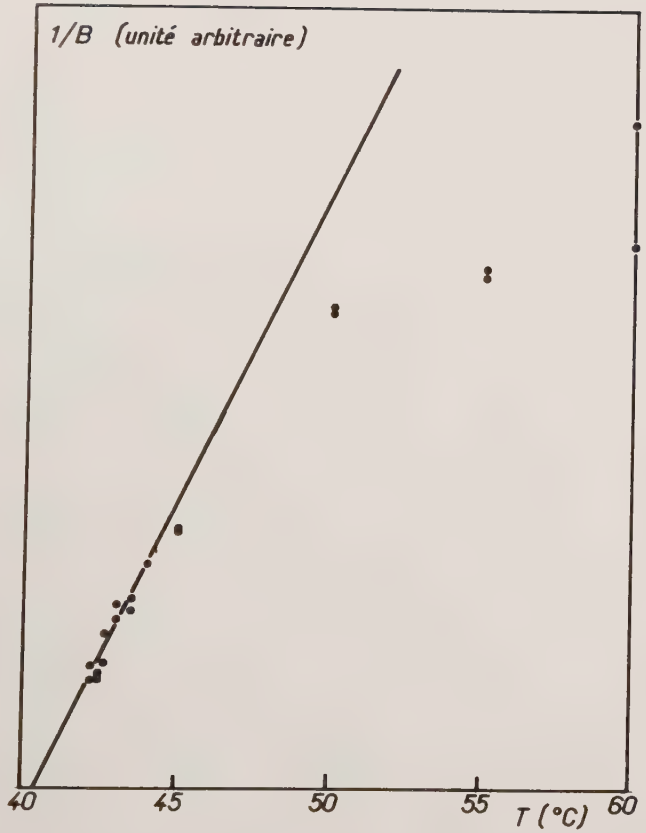
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dS_K}{dt} dt = 0$$

et par conséquent :

$$\Xi^2 = \frac{2\left[\int_{-\infty}^{+\infty} S(t)dt\right] \cdot \tau \cdot e^{-\frac{\delta^2}{2\tau^2}}}{\Pi^{3/2} I_A \left[\int_{-\infty}^{+\infty} I_{IR}(t)dt\right]^2 \rho^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} (1+\mathrm{erf}(u - \frac{\delta}{\tau}))\right]}$$

Les intégrales $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} (1+\mathrm{erf}(u - \frac{\delta}{\tau}))$ ont été calculées numériquement.

Les résultats sont donnés sur les figures III - 10 et III - 11.



g. III - 10 : Inverse de la constante de Kerr en fonction de la température. Méthode "$\int$S". λ_A = 632,8 nm

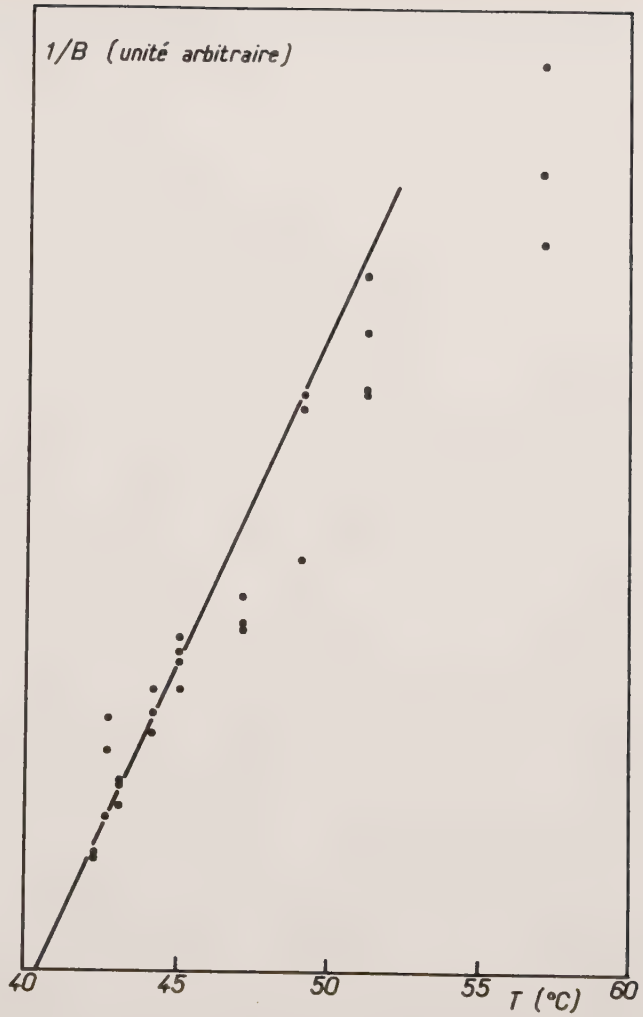


Fig. III - 11 : Inverse de la constante de Kerr en fonction de la température. Méthode "$\int$S". λ_A = 441,6 nm

d) Conclusion

Les trois méthodes utilisées fournissent des résultats qui coïncident à la dispersion des points près. Les courbes $\frac{1}{B}$ en fonction de la température exhibent dans tous les cas une courbure, nettement plus marquée, il est vrai, pour la série à λ_A = 632,8 nm.

Donc, le comportement thermique des valeurs que nous avons mesurées de la constante de Kerr Optique du NEMATEL 105 n'est pas correctement décrit par une fonction $(T-T^*)^{-1}$. Notre traitement des données ayant montré que la réponse des moyens de détection utilisés ne pouvait pas être incriminée, nous pensons que la cause de ce désaccord doit être recherchée à un niveau plus fondamental.

Par ailleurs, et en conséquence logique de ce qui précède, nous confirmons la validité des méthodes de dépouillement adoptées par J. PROST d'une part et G.K.L. WONG et Y.R. SHEN d'autre part.

3 - Mesure de la valeur absolue de la constante de Kerr

Nous avons étalonné notre montage en remplaçant la cuve de NEMATEL 105 par une cuve de dimensions identiques et contenant du sulfure de carbone, dont nous connaissons la constante de Kerr {49}. Celle - ci étant nettement inférieure à celles des composés très fortement anisotropes que sont les cristaux liquides, nous avons dû focaliser les ondes inductrice et d'analyse au centre de l'échantillon. Cette modification entrainant une forte augmentation de la densité d'énergie, nous avons, dans le cas du NEMATEL 105, diminué sensiblement l'intensité du faisceau infrarouge.

Comme la réorientation moléculaire du CS_2 s'effectue avec une constante de temps extrêmement courte, de l'ordre de 2 à 3 ps {50} , la fonction réponse f(t) correspondante doit être considérée, vis à vis des paramètres de notre montage, comme une impulsionnelle $\delta(t)$. Par conséquent :

$$S_K(t) = I_A \left[\Pi B \rho \, I_{IR}(t)\right]^2$$

$S_K(t)$ est donc deux foix moins large que l'impulsion inductrice, et le traitement du signal d'Effet Kerr S(t) doit prendre en compte la convolution par la réponse de la détection. Comme au paragraphe précédent, nous écrivons :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(t)dt = \int_{-\infty}^{+\infty} S_K(t)dt$$

$$= I_A(\Pi B \rho)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left[I_{IR}(t)\right]^2 dt$$

Nous paramétrons $I_{IR}(t)$ par une gaussienne de largeur 2δ à $\frac{1}{e}$; d'où :

$$B^2_{CS_2} = \frac{\sqrt{2}\ \delta \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} S(t)dt}{\Pi^{3/2} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} I_{IR}(t)dt\right]^2 I_P \rho^2_{CS_2}}$$

Aux deux longueurs d'onde utilisées, 1060 nm et 632,8 nm, le sulfure de carbone n'est pratiquement pas absorbant et par conséquent :

$$\rho_{CS_2} = 1 = 0,04 \text{ m}$$

La température du NEMATEL 105 a été fixée à 45°C et la valeur relative de la constante de Kerr mesurée par la méthode "$\int$S".

Cette expérience a été réalisée environ un an après la purification de notre échantillon. Nous ne connaissons pas l'influence que ce délai a pu exercer sur la valeur de B. Signalons, à ce propos, que la température T^*, déduite des mesures de temps de relaxation effectuées peu de temps auparavant, avait décru de 1°C par rapport à la valeur originelle (40,5°C).

Nous avons trouvé, pour le couple des longueurs d'onde utilisées :

$$B^{\text{Nématel}}_{\substack{\lambda_I=1060 \\ \lambda_A=632,8}} = 43\, B^{CS_2}_{\substack{\lambda_I=1060 \\ \lambda_A=632,8}}$$

B^{CS_2} a été mesuré par PAILLETTE {49} , l'onde inductrice étant délivrée par un laser à rubis (694,3 nm) et l'onde d'analyse par un laser à argon ionisé (488 nm).

$$B^{CS_2}_{\substack{\lambda_I=694,3 \\ \lambda_A=488}} = 418 \cdot 10^{-9} \text{ u.e.s.}$$

Pour calculer $B^{CS_2}_{1060\ 632,8}$, nous utilisons la formule de dispersion suivante {51} :

$$B_{\lambda_I\ \lambda_A} = \frac{6\Pi\rho}{45kT}\ \frac{1}{n_A.\lambda_A}\left[\frac{n_I^2+2}{2}\right]^2\left[\frac{n_A^2+2}{3}\right]^2\ \gamma_I\gamma_A(1+J_A)$$

avec :

ρ : nombre de molécules par unité de volume

k : constante de Boltzmann

T : température en Kelvin

n_I et n_A : indices du milieu aux longueurs d'onde inductrice et d'analyse

λ_I et λ_A : anisotropies optiques moléculaires à ces mêmes longueurs d'onde.

L'anisotropie optique moléculaire γ est donnée en fonction de la polarisabilité moléculaire $a_{\alpha\beta}$ par :

$$\gamma = \left(\frac{3a_{\alpha\beta}a_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha}a_{\beta\beta}}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

J_A est le paramètre de corrélation angulaire {11}.

On peut considérer que la dispersion de l'anisotropie optique moléculaire est convenablement représentée par une loi de SERVANT {52} {53} {54} :

$$\gamma_\omega^2 \propto \left(\frac{n_\omega^2 - 1}{n_\omega^2 + 2}\right)^4$$

A partir des valeurs de l'indice du sulfure de carbone calculées par F.B. MARTIN {51} , nous obtenons :

$$B^{CS_2}_{\lambda_I=1060,\ \lambda_A=632,8} = 266,4 \cdot 10^{-9} \text{ u.e.s.}$$

et :

$$B^{NEMATEL}_{\lambda_I=1060,\ \lambda_A=632,8} \left\{ \begin{array}{l} = 114,6 \cdot 10^{-7} \text{ u.e.s.} \\ = 12,7 \cdot 10^{-13} \text{ MKSA} \end{array} \right\} \text{ pour } T-T^* = 5,5°C$$

4 - Détermination des coefficients a, b, c du développement de LANDAU

Nous avons montré, au chapitre I, que la constante de Kerr et le coefficient A du terme en Q^2 du développement de LANDAU - DE GENNES sont très simplement reliés:

$$B_{\lambda_A}^{\lambda_I} = \frac{2\Pi}{n\lambda_A} \frac{\Delta\chi(\lambda_A)\ \Delta\chi(\lambda_I)}{9A}$$

Nous avons indiqué, au paragraphe 2d), que la loi en $(T-T^*)^{-1}$ ne pouvait convenablement représenter le comportement thermique de la constante de Kerr du NEMATEL 105. En fait, le désaccord apparait surtout aux températures élevées, et pour des températures n'excédant pas 2 ou 3 degrés au dessus de T_K, nous pourrons écrire :

$$A = a(T-T^*)$$

Dans ces conditions, pour λ_I=1060 nm et λ_A=632,8 nm

$$B = \frac{2\Pi}{n\lambda_A} \frac{\Delta\chi(\lambda_A)\ \Delta\chi(\lambda_I)}{9a(T-T^*)} = \frac{B_o}{T-T^*} = \frac{0,73\ .\ 10^{-4}}{T-T^*} \quad \text{u.e.s.}$$

Par ailleurs, nous avons établi que :

$$T_K = T^* + \frac{2b^2}{27\ ac}$$

La relation supplémentaire nécessaire à la détermination de b et c est fournie par la valeur du saut du paramètre d'ordre à la transition nématique - isotrope :

$$Q_K = \frac{2b}{9c}$$

Nous avons déterminé Q_K en mesurant la discontinuité à la transition de l'anisotropie de l'indice du NEMATEL 105. Le montage et la technique dont nous nous sommes servis ont été mis au point par B. MARTIN et sont exposés dans son mémoire de thèse {55} : la longueur d'onde utilisée est $\lambda = 632,8$ nm.

Tirer la valeur d'un paramètre d'ordre à partir de mesures d'indices optiques exige que l'on adopte un modèle de champ local. Nous avons choisi celui de NEUGEBAUER {56} {57}, sans doute plus compliqué que le modèle *"sphérique"* de VUKS {58} mais dont les hypothèses, sur le plan microscopique, nous paraissent nettement plus réalistes.

Rappelons les formules utilisées dans ce cas :

$$\frac{1}{\alpha_e} + \frac{2}{\alpha_o} = \frac{4\Pi}{3} N \left[\frac{n_e^2 + 2}{n_e^2 + 1} + 2 \frac{n_o^2 + 2}{n_o^2 - 1} \right]$$

$$\alpha_e + 2\alpha_o = \frac{9}{4\Pi N} \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right] \quad \text{(relation de LORENTZ-LORENZ)}$$

$$Q = \frac{\alpha_e - \alpha_o}{\Delta\alpha}$$

avec :

n_e, n_o : indices extraordinaire et ordinaire en phase ordonnée

n : indice dans la phase isotrope

N : nombre de particules par unité de volume

La molécule est supposée de Langevin : $\Delta\alpha$ désigne la différence de ses polarisabilités le long de son grand axe et perpendiculairement à celui-ci.

La résolution du système précédent donne {59} :

$$Q = \frac{9}{4}\frac{1}{\Delta\alpha}\, U \left[\left(V^2 - \frac{10}{3}V + 1\right)^{1/2} + \frac{V}{3} - 1 \right]$$

avec :

$$U = \frac{4\Pi}{3} N_{T_1} \left(\frac{n_e^2+2}{n_e^2-1} + 2\,\frac{n_o^2+2}{n_e^2-1} \right)$$

$$V = \frac{N_{T_1}}{N_{T_2}} \frac{n^2-1}{n^2+2} \left(\frac{n_e^2+2}{n_e^2-1} + 2\,\frac{n_o^2+2}{n_o^2-1} \right)$$

T_1 et T_2 désignent les températures auxquelles ont été mesurés respectivement le couple (n_o , n_e) et l'indice isotrope n.

N est déduit des mesures par pycnométrie des masses volumiques du NEMATEL 105, qui ont été effectuées pour plusieurs températures de part et d'autre de la transition.

Nous avons trouvé, pour λ = 632,8 nm :

- *à T_1 = 39°C (phase nématique) :*

$$n_o = 1,5710 \qquad n_e = 1,5900 \qquad N_{T_1} = 2,149.10^{21}\,cm^{-3}$$

- *à T_2 = 43°C (phase isotrope)*

$$n = 1,5799 \qquad N_{T_2} = 2,136.10^{21}\,cm^{-3}$$

Nous connaissons la valeur de $\Delta\alpha$ grâce aux mesures de P. MAELSTAF {60} , à la longueur d'onde λ = 546,1 nm

$$\Delta\alpha \simeq \sqrt{\gamma^{2\infty}} = 20,4\ \mathring{A}^3$$

En toute rigueur, nous devrions tenir compte de la dispersion de $\Delta\alpha$ entre 546,1 nm et 632,8 nm. En fait, nous estimons qu'elle est inférieure à 5 % et, de ce fait, négligeable devant l'erreur entachant la détermination de Q_K.

Nous en déduisons la valeur suivante du paramètre d'ordre à T_1 = 39°C :

$$Q_{T_1} = 0,33$$

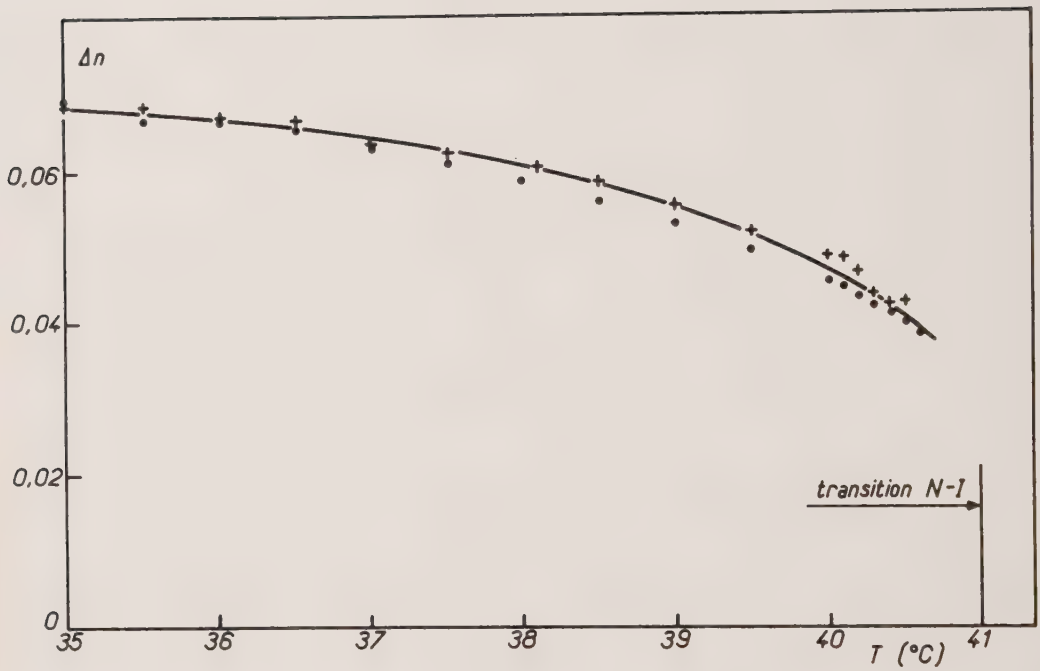


Fig. III - 12 : Biréfringence du NEMATEL 105 en phase nématique en fonction de la température .
•:méthode de la lame λ/4
+:méthode du prisme (voir réf. 55)

Des mesures précises de n_o et n_e étant techniquement impossibles au voisinage immédiat de la transition, Q_K doit être déterminé comme limite de Q_{T_1} quand T_1 tend vers T_K. Cette extrapolation n'exige que la connaissance des valeurs de $\Delta n = n_e - n_o$ pour une gamme de températures convenables en dessous de T_K : en effet, HORN {59} a montré expérimentalement que les valeurs du paramètre d'ordre calculées par les méthodes de VUKS et de NEUGEBAUER sont proportionnelles (cette étude a été réalisée sur toute l'étendue des phases nématiques du 4 - n - pentyl - 4' - cyanobiphenyl (5 C B) et du 4 - n - actyl - 4' - cyanobiphenyl (8 C B)). Il en résulte que Q est très sensiblement proportionnel à $\frac{\Delta n}{n}$.

Il suffit, donc, d'utiliser la valeur Q_{T_1} de Q indiquée plus haut pour calibrer la courbe donnant la valeur de Δn en fonction de la température (fig. III - 12).

Nous trouvons ainsi : $Q_K = 0,22$

La valeur de $\Delta\chi$ pour $\lambda = 632,8$ nm est alors très simplement déductible de la relation :

$$\Delta n_K = \frac{2\Pi}{n} \Delta\chi \, Q_K \quad \text{(en u.e.s.)}$$

Il vient :

$$\Delta\chi_{\lambda=632,8} = 4,22.10^{-2} \quad \text{(u.e.s.)}$$

Pour appliquer ce résultat à la détermination du coefficient a, nous devons connaître la valeur de $\Delta\chi$ pour $\lambda = 1060$ nm. Malheureusement, nous ne connaissons pas l'indice du NEMATEL 105 à cette longueur d'onde. Nous pensons cependant pouvoir donner une estimation correcte de $\Delta\chi_{\lambda=1060}$

en appliquant à nouveau la formule de SERVANT, où nous utilisons comme valeur de l'indice λ = 1060 nm celle que nous avons calculée pour le MBBA à cette même longueur d'onde pour T = 45°C {61} :

$$n^{MBBA}_{\lambda=1060} = 1,476$$

Nous trouvons ainsi :

$$\Delta\chi_{1060} = 0,67\ \Delta\chi_{632,8}$$

Et, par conséquent ,

$$a = \frac{n}{2\Pi\lambda_A} \times \frac{0,67}{9B_o} \times \left(\frac{\Delta n_K}{Q_K}\right)^2$$

soit :

$$a = 1,3 \cdot 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$$

$$= 1,3 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$$

b et c sont donnés par :

$$b = 3a\,\frac{T_K - T^*}{Q_K} \qquad c = \frac{2}{3}a\,\frac{T_K - T^*}{Q_K^2}$$

Soit encore :

$$b = \frac{n}{2\Pi\lambda_A} \cdot \frac{0,67}{3B_o} (T_K - T^*) \frac{(\Delta n_K)^2}{Q_K^3}$$

$$c = \frac{n}{\Pi\lambda_A} \cdot \frac{0,67}{27\ B_o} \cdot (T_K - T^*) \cdot \frac{(\Delta n_K)^2}{Q_K^4}$$

et l'application numérique donne, avec $T_K - T^* \sim 2°C$:

$$b \simeq c = 3,5 \cdot 10^6 \text{ erg cm}^{-3}$$
$$= 3,5 \cdot 10^5 \text{ J. m}^{-3}$$

Les valeurs numériques de a, b et c que nous venons d'indiquer ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur. Ceci tient esentiellement à la très forte incertitude entachant la détermination de Q_K {55}. Qui plus est, nous n'avons pas le moyen de chiffrer l'approximation qui consiste à appliquer le modèle de NEUGEBAUER du champ local. Remarquons à ce propos que la valeur que nous avons donnée de Q_K est nettement inférieure à celle prévue théoriquement par MAIER et SAUPE (0,44). Elle est également inférieure aux résultats obtenus par Résonance Magnétique Nucléaire sur des composés très divers {62} {63} {64}

Enfin, connaissant a, nous pouvons, à partir de nos mesures du temps de relaxation déterminer la valeur du coefficient hydrodynamique ν . Nous trouvons :

$$\nu \simeq 5,3 \times 10^{-4} \times e^{\frac{1500}{T}} \text{ poise}$$

soit $\nu = 6,3 \times 10^{-2}$ poise au voisinage de la transition.

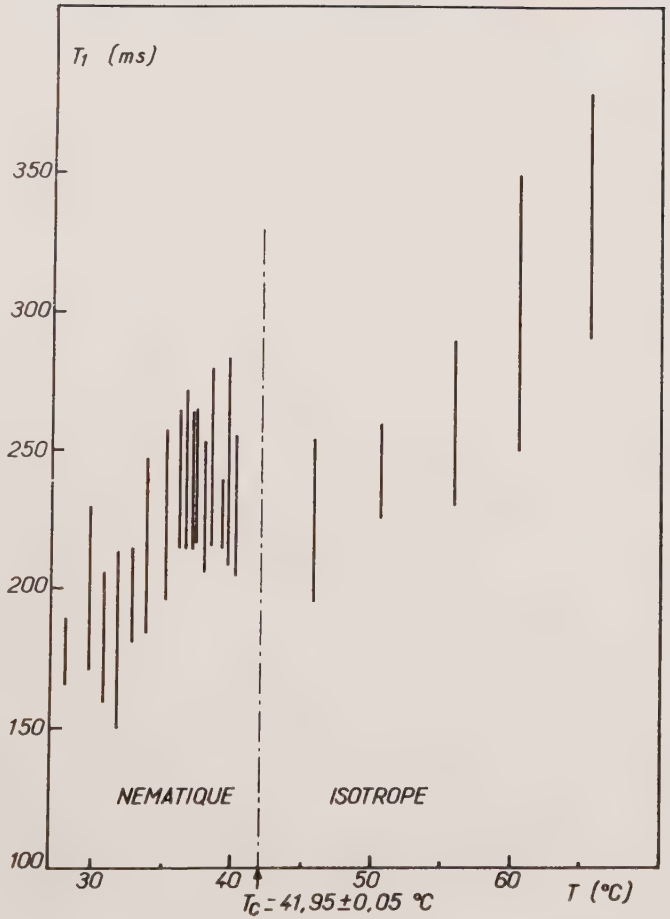


Fig. III - 13 : Temps de relaxation longitudinal du NEMATEL 105 en fonction de la température

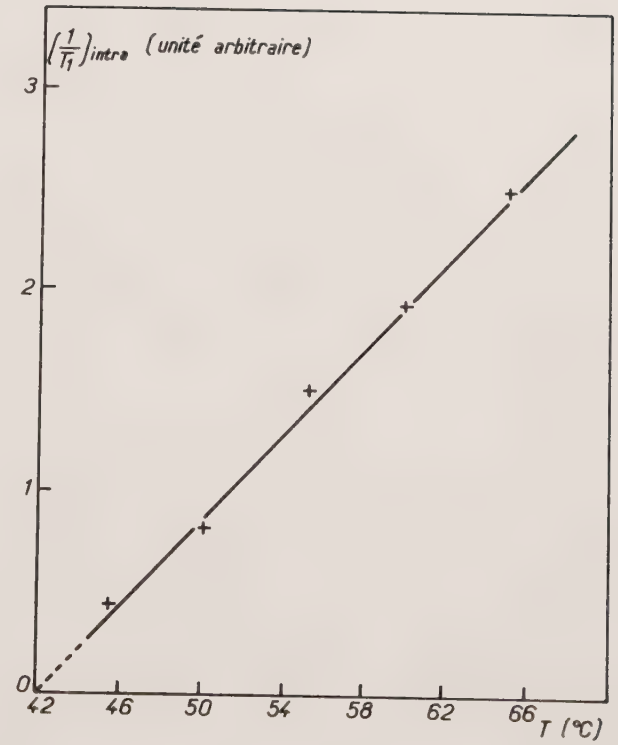


Fig. III - 14 : Variation en fonction de la température de $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{intra}$ calculé à partir des valeurs de τ données par l'effet Kerr optique

Des mesures de viscosité d'écoulement (fig. III-14) effectuées au laboratoire ont donné, pour les mêmes températures :

$$\eta \simeq 30 \times 10^{-2} \text{ poise}$$

Rappelons que dans le cas du MBBA, les valeurs de ν et η mesurées en Diffusion Rayleigh {8} et en Biréfringence d'Ecoulement {27} sont assez proches et de l'ordre de 30×10^{-2} poise. Compte tenu de l'imprécision sur a, donc sur ν , nous pouvons considérer cette propriété comme confirmée dans le cas du NEMATEL 105.

II - MESURE DU TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAL DU NEMATEL 105 EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Nos mesures ont été effectuées à la fréquence 30 MHz du champ tournant H_1. Nous avons effectué plusieurs explorations de la courbe donnant le temps longitudinal T_1 en fonction de la température de part et d'autre de la transition nématique - isotrope. Nous avons généralement constaté que nos mesures étaient convenablement reproduites, les intervalles d'erreur pour un même point se recouvrant, la plupart du temps, assez bien. Toutefois, quelques points n'ayant fait l'objet que de deux mesures, n'ont pas été reproduits et ne sont pas portés sur la courbe finale (fig. III-13).

Nous avons interprété nos résultats sur la base des hypothèses suivantes :

1) la composante du moment magnétique parallèle au champ statique relaxe avec un temps T_1 unique.

2) La contribution intermoléculaire à la relaxation spin - réseau consiste, essentiellement, en la translation moléculaire, supposée gouvernée par une équation de la diffusion. Dans ces conditions {65} :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{inter} = \frac{6\Pi^2}{5}\gamma^4\hbar^2\frac{N\eta}{kT}$$

où γ *désigne le rapport gyromagnétique du proton, N la densité de spins par unité de volume et* η *la viscosité.*

3) La contribution intramoléculaire est le résultat de la réorientation de la molécule considérée comme rigide.

Rappelons que chaque couple de spins donne lieu à une contribution de la forme {65} :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{intra} = \frac{2}{5}\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6}I(I+1)\left[\frac{\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2} + \frac{4\tau_2}{1+4\omega^2\tau_2^2}\right] \quad (21)$$

Naturellement, τ_2 , temps de corrélation lié à la réorientation de l'axe joignant les deux spins et b, distance les séparant, varie d'un couple à l'autre.

Nous supposons, cependant, que la somme des contributions des différents couples de spins ne fait intervenir qu'un seul temps de relaxation τ :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{intra} = K\left[\frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{4\tau}{1+4\omega^2\tau^2}\right] \quad (22)$$

4) Nous identifions τ avec le temps caractéristique des fluctuations du paramètre d'ordre que nous avons mesuré en Effet Kerr Optique.

L'hypothèse 1) a souvent été adoptée dans les travaux effectués jusqu'ici sur les cristaux liquides en RMN et elle n'est pas démentie par nos propres observations.

De la même façon, l'hypothèse 2) est généralement bien admise.

L'hypothèse 3) représente une approximation probablement plus hardie. En effet, des déformations moléculaires ont été mises en évidence aussi bien en RMN {66} , que par diffusion des neutrons {67}. Nous considérons, plutôt, le temps τ figurant dans la formule (22) comme un temps de réorientation moléculaire global, défini empiriquement à partir de $(\frac{1}{T})_{intra}$.

La seule justification à priori que nous puissions donner de l'hypothèse 4) est qu'elle est tentante du point de vue qualitatif. Le temps de relaxation mesuré en Effet Kerr Optique correspond, en effet, aux fluctuations de l'amplitude de l'anisotropie locale, c'est à dire d'une quantité macroscopique. Son identification avec une réorientation moléculaire n'est donc pas évidente bien que la parenté entre ces deux processus soit étroite.

Signalons, à ce propos, la démarche quelque peu différente de la nôtre qui a été adopté par CABANE {68} {69}: cet auteur prend en compte,outre les fluctuations d'amplitude de l'ordre local, les fluctuations élastiques d'orientation de l'axe nématique local (le directeur). A chaque mode de vecteur d'onde q correspond un temps de relaxation $\tau_q=\tau(1+\xi_q^2 q^2)$. $(\frac{1}{T})_{intra}$ est calculé en sommant les contributions de tous les modes. L'accord avec l'expérience,réalisée dans des conditions où $\omega\tau << 1$, semble correct.

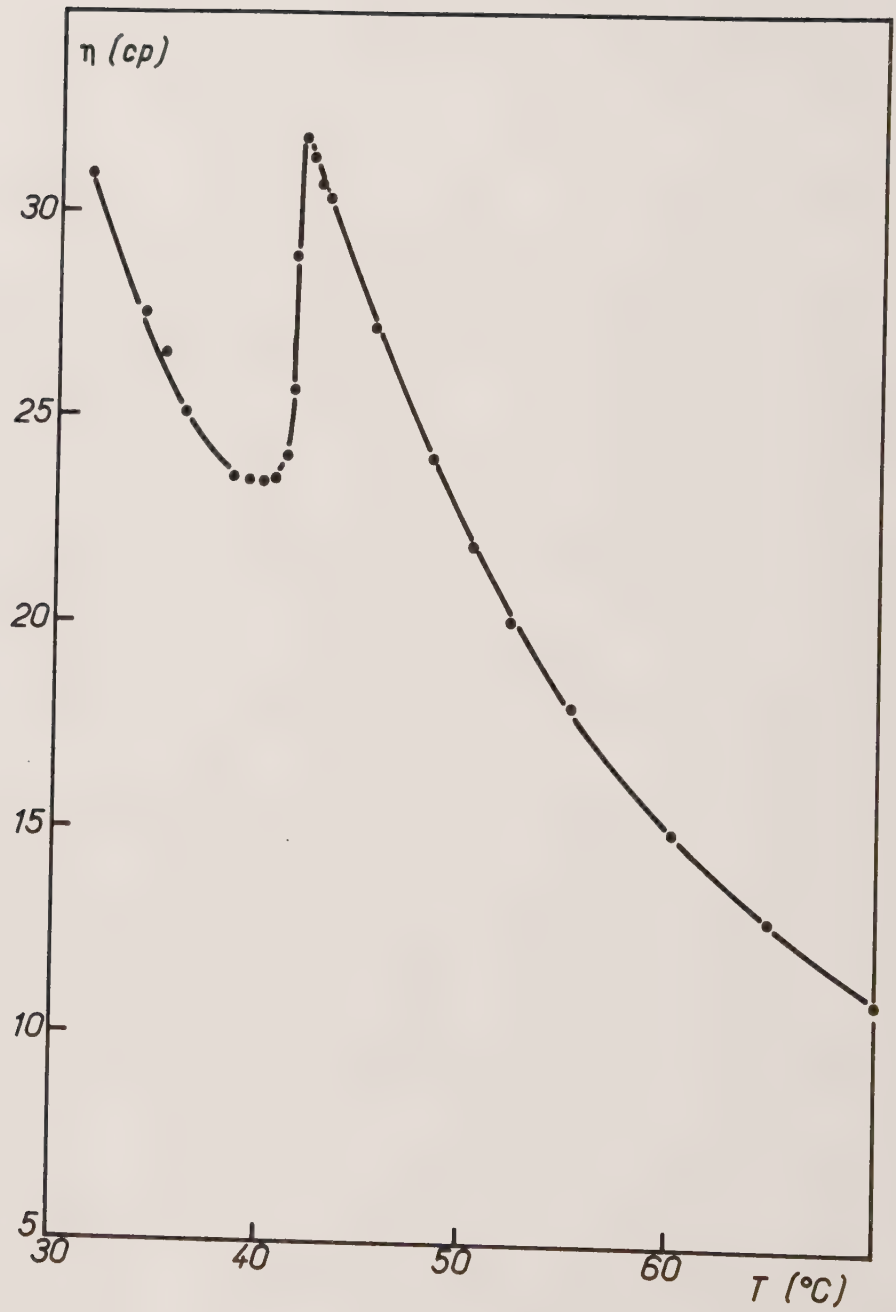


Fig. III - 15 : Viscosité du NEMATEL 105 en fonction de la température

Nous convenons donc de négliger la contribution élastique aux fluctuations du milieu. Nous n'avons pas la prétention d'apporter sur le plan microscopique une justification aux nombreuses approximations que nous avons faites ni au choix du temps τ de la formule (22). Nous nous contenterons de voir si nos hypothèses peuvent rendre compte quantitativement de nos résultats expérimentaux.

La figure III-14 montre les variations en fonction de la température de $(\frac{1}{T_1})_{intra}$ calculé à partir de (21) : les valeurs de τ utilisées sont celles qui ont été mesurées par J.R. LALANNE et R. LEFEBVRE {17} peu de temps avant cette étude. Il s'agit donc d'une contribution croissant avec la température et quasiment proportionnelle à $\frac{1}{\tau}$: ceci est dû à la valeur élevée de la fréquence de Larmor utilisée.

Ainsi, $(\frac{1}{T_1})_{intra}$ doit s'annuler pour $T = T^*$. A cette température, les valeurs de $\frac{1}{T_1}$ et $(\frac{1}{T_1})_{inter}$ doivent donc coïncider.

Si on néglige les variations de densité du liquide en fonction de la température -nos mesures ont montré qu'elles n'excédaient pas 2% sur la gamme explorée- on peut écrire $(\frac{1}{T_1})_{inter}$ sous la forme :

$$(\frac{1}{T_1})_{inter} = L\,\frac{\eta}{T}$$

où L est une constante.

Les valeurs de η de part et d'autre de la transition ont été mesurées par P. MAELSTAF {60} à l'aide d'un viscosimètre d'Oswald, et sont portées sur la figure III - 15.

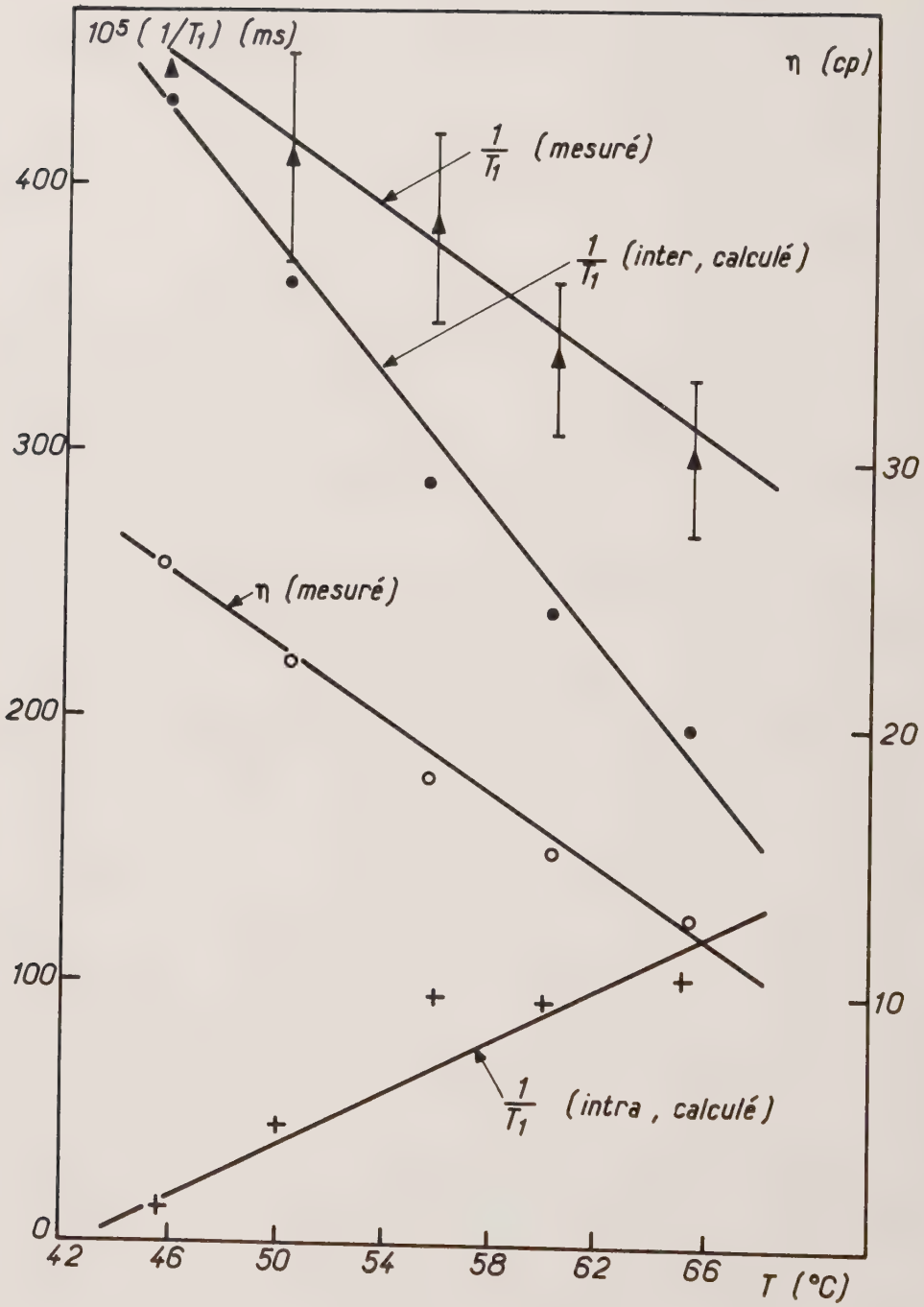


Fig. III - 16 : Calcul de la contribution $(\frac{1}{T_1})_{intra}$ à partir des valeurs expérimentales de T_1 et de η

On peut donc construire la courbe des variations en fonction de T de la contribution intermoléculaire (figure III - 16) et calculer, par la différence $\frac{1}{T_1} - (\frac{1}{T_1})_{inter}$, les valeurs de $(\frac{1}{T_1})_{intra}$ pour chaque température (figure III-16). Compte tenu de l'incertitude résultante, de l'ordre de 15 %, on peut paramétrer les valeurs de $(\frac{1}{T_1})_{intra}$ ainsi déterminées par une droite $(\frac{1}{T_1})_{intra} = C^{te} \times (T - T^*)$, semblable à celle présentée sur la figure III - 13 .

La pente de cette droite donne directement le coefficient K de la formule (22).

Nous convenons d'écrire K sous la forme utilisée dans la formule (21) :

$$K = \frac{2}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6} \; I(I+1)$$

b^{-6} représente donc la valeur empirique de la somme Σb_i^{-6} pour tous les couples de protons de la molécule NEMATEL 105. On trouve ainsi :

$$b \simeq 2{,}17 \text{ Å}$$

Tandis qu'une estimation de Σb_i^{-6}, calculée à partir du modèle moléculaire du NEMATEL 105, conduit à la valeur du même ordre de grandeur :

$$b = 1{,}94 \text{ Å}$$

Ainsi les résultats que nous avons obtenus sont d'une façon générale en bon accord avec les conséquences des hypothèses que nous avons adoptées dans cette étude.

Nous avons confirmé l'importance du rôle joué par la diffusion translationnelle des molécules.

Le bon accord entre les ordres de grandeurs de b^{-6} déduits d'une part de nos mesures sur la base de la formule (22) et d'autre part du modèle moléculaire du NEMATEL 105 est un bon argument à l'appui des hypothèses 3) et 4).

Enfin, notre travail montre que la Résonance Magnétique Nucléaire est capable de fournir une estimation correcte du temps caractéristique des fluctuations du paramètre d'ordre dans la phase isotrope d'un cristal liquide.

Notons, cependant, que nous avons travaillé à une fréquence fixe pour laquelle $\omega\tau >> 1$ et qu'une mise à l'épreuve plus sérieuse du modèle nécessiterait des mesures de T_1 en fonction de la fréquence, de part et d'autre de $\frac{1}{\tau}$. A l'appui de cette remarque, signalons que les récents travaux de NOACK et coll. {70} effectués sur les phases isotropes du MBBA et du EBBA, montrent que les mécanismes de la Relaxation nucléaire intervenant dans ces milieux sont sensiblement plus complexes que ce qui avait été imaginé jusqu'alors.

IV - LE COMPORTEMENT "ANORMAL" DE LA CONSTANTE DE KERR : DISCUSSION

I - CRITIQUE DE NOS HYPOTHESES

Nous avons vu, au chapitre précédent, que la dépendance en fonction de la température du temps de relaxation de la biréfringence induite est en bon accord avec les prédictions du modèle de champ moyen. Ceci nous a permis de déterminer la température virtuelle T^* de transition du deuxième ordre.

Par contre, la constante de Kerr du NEMATEL 105 ne suit la loi en $(T-T^*)^{-1}$ que pour des valeurs de $T-T^*$ n'excédant pas quelques degrés : environ 4°C pour notre première série de mesures à λ_A = 632,8 nm , et 9°C pour la seconde, à λ_A = 441,6 nm. Au delà, B décroît moins vite que ne le prévoit la loi de champ moyen.

On peut également représenter les variations de B par une fonction de la forme $\frac{1}{(T-T^*)^{\alpha}}$, en traçant lg B en fonction de lg $(T-T^*)$. On trouve, dans ce cas, des valeurs de α inférieures à 1, respectivement 0,75 et 0,88 (fig. IV-I). Nous confirmons, donc, au moins qualitativement, "l'anomalie" constatée par J. PROST et J.R. LALANNE dans le cas du MBBA {15}.

Etant données les précautions que nous avons prises pour la mise au point de notre montage et dans le traitement des données que nous avons recueillies, on peut penser que la solution du problème se situe au niveau des hypothèses, probablement excessives, que nous avons formulées sur le plan théorique. La première d'entre elles, est bien entendu, l'adoption du modèle de LANDAU - DE GENNES, dont nous examinerons la validité au voisinage de la transition nématique - isotrope par application du critère de GINZBURG. Nous critiquerons, par la suite, les hypothèses simplificatrices que nous avons faites dans l'application du modèle.

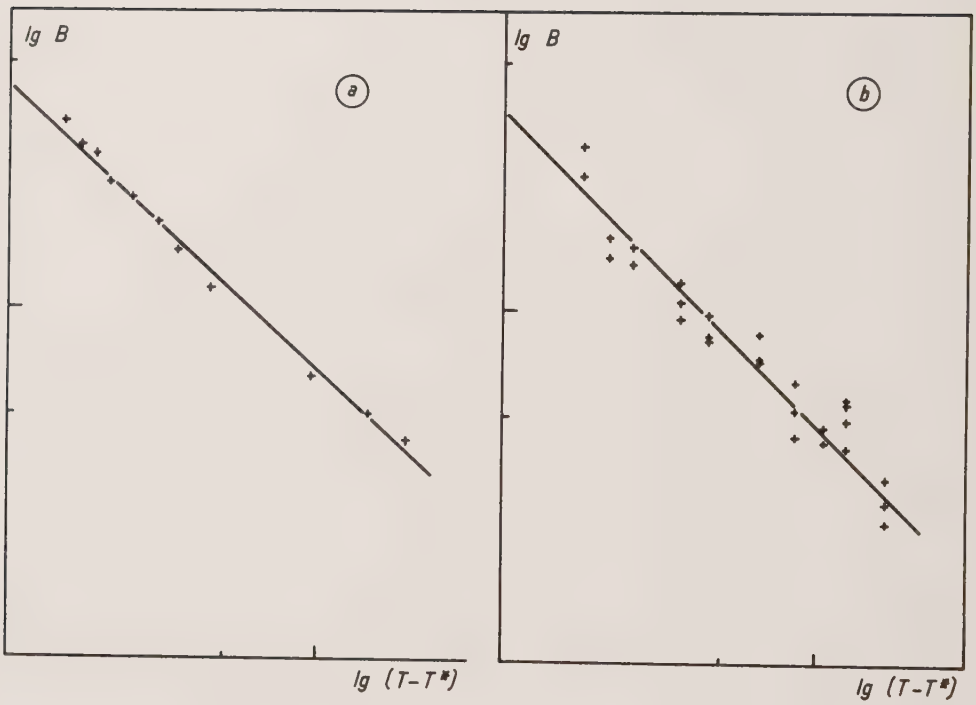


Fig. IV - 1 : lg B en fonction de lg (T-T*)

(a) : λ_A = 632,8 nm α = 0,75 ± 0,05

(b) : λ_A = 441,6 nm α = 0,88 ± 0,05

1 . Caducité du modèle de LANDAU - DE GENNES au voisinage de T_K

Au voisinage de T^*, la longueur de corrélation ξ et le temps de relaxation τ tendent vers l'infini : le paramètre d'ordre présente des fluctuations suffisamment larges pour que leur contribution, à l'énergie libre cesse d'être négligeable et la théorie de champ moyen est caduque. Nous allons estimer l'intervalle de températures sur lequel ces effets ont lieu, par le raisonnement suivant : au voisinage de la transition, **F** présente deux minima en $Q=o$ et $Q=Q_K$, séparés par une barrière de hauteur H (fig. IV-2). La validité du développement de LANDAU - DE GENNES exige que les fluctuations amenant le système d'un minimum à l'autre soient peu probables. Celles-ci étant corrélées sur un volume de l'ordre du cube ξ^3de la longueur de corrélation, cette hypothèse s'exprime sous la forme suivante du critère de GINZBURG {71}.

$$H \ \xi^3 >> kT$$

Ajoutons que cette inégalité n'est valable qu'à un facteur numérique près et n'est applicable que si les ordres de grandeur de $H \ \xi^3$ et kT sont différents.

Pour $T = T_K$, le maximum de **F**, entre $Q=o$ et $Q=Q_K$, correspond à $Q = \frac{Q_K}{2}$ et H ne dépend que de **A** et Q_K :

$$H = \frac{3}{16} \ a(T_K - T^*) \ Q_K^2$$

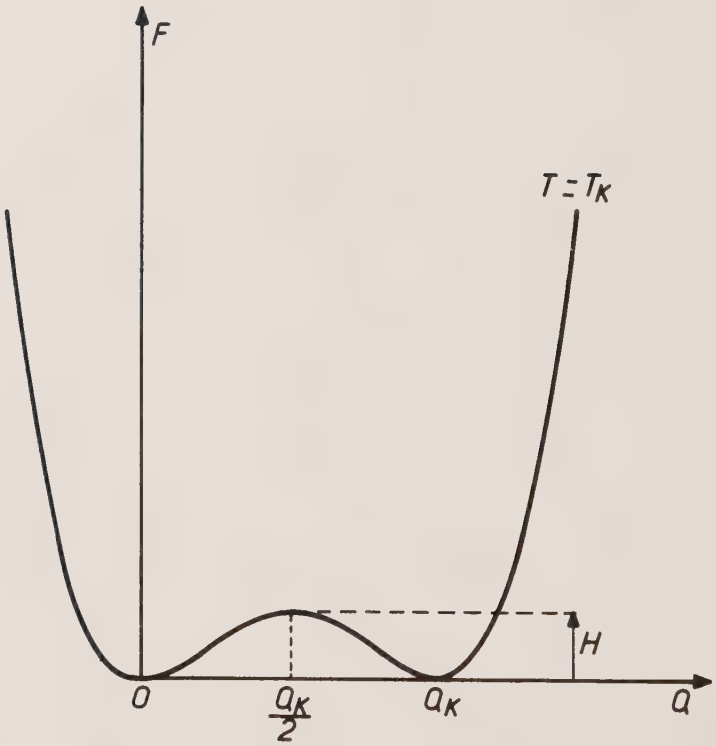


Fig. IV - 2 : Energie libre de LANDAU DE GENNES en fonction du paramètre d'ordre à la température de transition isotrope-nématique

Donc, d'après ce que nous avons établi au chapitre précédent :

$$H = \frac{3}{16}\,\frac{n}{2\Pi\lambda_A}\cdot\frac{T_K - T^*}{9B_o}\,\left(\frac{\Delta n_K}{Q_K}\right)^2$$

ξ varie en fonction de la température suivant

$$\xi = \xi_o \left[\frac{T^*}{T - T^*}\right]^{1/2}$$

Nous choisissons $\xi_o \simeq 15$ Å, qui est l'ordre de grandeur couramment adopté {7} {71}. Dans ces conditions :

$$H\,\xi^3 = 1{,}83 \cdot 10^{-14}\ \text{erg}$$

que nous devons comparer à :

$$k\,T_K = 4{,}4 \cdot 10^{-14}\ \text{erg}$$

L'expression très simple du critère de GINZBURG que nous avons utilisée ne permet donc pas de conclure. Il est nécessaire, dans ce cas d'effectuer le calcul complet des fluctuations $\langle Q^2(q)\rangle$ compte tenu des termes de degrés 3 et

4 du développement de **F**. Selon STINSON et LITSTER {7}, on trouve :

$$\langle Q^2(q)\rangle \propto \frac{kT}{A}\left[1 - \frac{3}{2}\frac{c\,kT}{V^*A^2} + \frac{5}{6}\frac{b^2kT}{V^*A^3}\right]$$

avec

$$V^* = \frac{4}{3}\,\Pi\,\xi^3$$

Si on remplace H et ξ par leurs valeurs, il vient :

$$\langle Q^2(q)\rangle \propto \frac{kT}{A}\,(1 + \Delta)$$

avec

$$\Delta \simeq 5.10^{-2}\,\left(\frac{T_K - T^*}{T-T^*}\right)^2\left[15\left(\frac{T_K - T^*}{T - T^*}\right) - 2\right]$$

Pour $T = T_K$, on trouve $\Delta = 0,69$: au voisinage de T_K les fluctuations deviennent considérables et la théorie de champ moyen est caduque.

Remarquons que le coefficient numérique inconnu auquel nous avions fait allusion plus haut à propos du critère de GINZBURG est déductible de l'inégalité $\Delta \ll 1$ pour $T = T_K$, qui est équivalente à :

$$H\xi^3 \gg 0,33\ kT$$

Δ décroît rapidement quand la température augmente. Compte tenu de l'imprécision de nos mesures de la constante de Kerr, nous devrions observer le comportement critique prévu par STINSON et LITSTER entre T_K et $T_K + 2°C$. Au delà, B devrait suivre la loi en $(T-T^*)^{-1}$, conformément au modèle de champ moyen.

2 - Influence des termes d'ordres 3 et 4 sur la biréfringence induite

Pour calculer l'expression de la constante de Kerr B en fonction de la température, nous avons négligé les termes d'ordres 3 et 4 dans le développement de **F**. Cette simplification suppose que la valeur Q du paramètre d'ordre induit par le champ soit telle que :

$$bQ^3 \text{ et } cQ^4 \ll aQ^2$$

Pour évaluer Q, nous supposons le champ électrique E constant et parallèle à x.

Alors, d'après (11) :

$$Q_{xx} = \frac{2}{9} \frac{\Delta\chi}{A} E^2 = \frac{2}{9} \frac{\Delta\chi}{a(T-T^*)} E^2$$

$\Delta\chi$, rappelons-le, est l'anisotropie de susceptibilité diélectrique du milieu parfaitement ordonné et vaut environ $4,22 \cdot 10^{-2}$ u.e.s.

D'après la valeur de a indiquée au chapitre précédent, et pour un champ E = 177 Stat **V.** cm^{-1} au maximum de l'impulsion inductrice, il vient :

$$Q_{xx} = 1.7 \cdot 10^{-3} (T-T^*)^{-1}$$

Avec $b \simeq c \simeq 3,5 \cdot 10^6$ ues, on voit qu'en $T = T_K$, l'erreur commise en négligeant bQ^3 et cQ^4 n'excède pas 2% de la valeur de aQ^2.

Donc l'influence des termes d'ordres 3 et 4 sur la biréfringence induite est très faible devant celle du terme principal d'ordre 2 .

3 - Influence du couplage aux gradients de vitesses

Rappelons qu'au chapitre I, nous avons négligé dans le calcul de la biréfringence induite par un champ électrique le couplage du paramètre d'ordre aux gradients des vitesses d'écoulement dans le milieu.

Nous allons résoudre le système complet des équations hydrodynamiques (6) (7) (8) et montrer, sans approximation, que le signal détecté en Effet Kerr Optique est indépendant de ce couplage.

La biréfringence induite en un point r de l'échantillon et à l'instant t, soit $\Delta n(t,r)$, est proportionnelle à $Q_{xx}(t,r)$. La différence de phase $\Delta\psi$ à la sortie de la cuve de longueur l résulte donc de l'intégration :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{0}^{l} dz\, Q_{xx}(t,r)$$

Soit $Q_{xx}(t,q)$ la transformée de Fourier spatiale de $Q_{xx}(t,r)$. Intégrer sur x et y revient à ne prendre en compte que les composantes $q_x=o$ et $q_y=o$ suivant ces deux axes. On trouve ainsi :

$$\Delta\psi \propto \int_{0}^{l} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dq_z\, e^{iq_z.z}\, Q_{xx}(t,q_z)$$

Donc seul un gradient le long de l'axe z de propagation du faisceau inducteur peut, à priori, avoir une influence sur $\Delta\psi$.

En présence d'un champ électrique H, le système (6) (7) (8) devient :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{2}\,\sigma_{\alpha\beta} = \dfrac{1}{2}\,\eta\,(\partial_\alpha V_\beta + \partial_\beta V_\alpha) + \mu\,\dfrac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t} \\ -\,AQ_{\alpha\beta} - \dfrac{\Delta\chi}{3}\,(H_\alpha H_\beta - \dfrac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}H^2) = \mu(\partial_\alpha V_\beta + \partial_\beta V_\alpha) + \gamma\,\dfrac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t} \\ \rho\,\dfrac{\partial V_\alpha}{\partial t} = \partial_\beta \sigma_{\alpha\beta} - \partial_\alpha p \end{cases}$$

(nous avons supposé le fluide incompressible : $\partial_\gamma V_\gamma = o$)

Effectuons une transformation de Fourier sur le temps et sur l'espace .

Pour :

$$\begin{cases} q_x = q_y = o \quad q_z \neq o \\ H_y = H_z = o \quad H_x \neq o \end{cases}$$

il vient :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{2}\,i\omega\,\rho\,V_x = -\dfrac{1}{2}\,\eta\,q_z^2\,V_x + \mu\omega q_z\,Q_{xz} & (23) \\ -\,AQ_{zz} + \dfrac{1}{9}\,\Delta\chi\,H^2 = -\,2\mu\,i q_z V_z + i\,\gamma\omega\,Q_{zz} & (24) \\ -\,AQ_{xz} = -\,\mu\,i q_z\,V_x + i\,\gamma\omega\,Q_{xz} & (25) \end{cases}$$

D'après (23) et (25) : $Q_{xz} = 0$ et $V_x = o$

De la même façon, $V_y = O$, et le fluide étant incompressible, $V_z = O$. Il en résulte :

$$- A\, Q_{xx} - \frac{2}{9} \Delta\chi\, H^2 = i\, \gamma\omega\, Q_{xx}$$

Il n'y a donc pas, dans les conditions que nous nous sommes fixées, de couplage de la biréfringence induite aux gradients de vitesses.

Remarquons , par ailleurs, que Q_{zz} et p sont couplés :

$$\mu\omega\, Q_{zz} + \frac{1}{2}\, i\, p = 0 ,$$

que l'on pourrait appeler ''equation de la pression''.

4 - Influence des termes élastiques

Si on tient compte de la contribution à l'énergie libre des gradients du paramètre d'ordre, on montre facilement que :

$$Q_{xx}(q,\omega) \propto \frac{1}{A}\, \frac{\frac{A}{\nu}}{i\omega + \frac{A}{\nu}(1+\xi^2 q^2)}\, E^2(q,\omega)$$

où $Q_{xx}(q,\omega)$ et $E^2(q,\omega)$ désignent les spectres de Fourier respectivement de l'ordre induit et du carré du champ électrique.

L'influence des termes élastiques est donc d'autant plus sensible que q est élevé : elle ne devient appréciable que pour des modes dont la longueur d'onde n'est pas beaucoup

plus grande que la longueur de corrélation ξ, qui vaut environ 150 Å au voisinage de la transition nématique - isotrope.

Supposons que nous appliquions l'excitation sous la forme d'une impulsion de Dirac :

$$E^2(,z) = \delta(t - \frac{z}{c})$$

(nous ne prenons pas en compte la dépendance du champ en fonction de x et y en vertu de la remarque que nous avons faite au paragraphe précédent).

Donc :

$$E^2(q,\omega) = \delta(q - \frac{\omega}{c})$$

Ainsi, pour $q = \frac{1}{\xi}$, la fréquence associée est $\omega = \frac{c}{\xi}$, qui est de l'ordre de 10^{16}, donc très supérieure à $\frac{A}{\nabla}$ (et, qui plus est, parfaitement inaccessible à nos moyens d'observation) $Q_{xx}(q,\omega)$ ne cesse d'être négligeable que pour des longueurs d'onde de l'ordre de $\frac{1}{c\tau}$, c'est à dire très grandes devant ξ : on peut considérer que l'Effet Kerr ne prend en compte que le mode q = o.

5 - Autres effets

D'autres effets, ont été mentionnés par J. PROST {29}, qui a estimé leurs ordres de grandeur et conclu que ceux - ci étaient probablement trop faibles pour expliquer l'anomalie de la constante de Kerr du MBBA. Nous nous contenterons donc d'en rappeler brièvement la liste :

- *échauffement et électrostriction.*

- *hyperpolarisabilité : les mesures effectuées par WONG et SHEN {15} ont montré que cette contribution n'était pas visible.*

- *variation de la température de transition en présence du champ.*

- *présence de charges libres.*

- *couplage paramètres d'ordre - charges de polarisation.*

- *influence du champ interne : nous avons jusqu'ici considéré qu'on pouvait confondre les paramètres d'ordre définis par les anisotropies, d'une part de la susceptibilité magnétique, d'autre part de la susceptibilité diélectrique. Ceci suppose que l'on peut négliger l'anisotropie du champ électrique local, ce qui n'est vrai, en toute rigueur, que pour* $Q = 0$. *En fait, les valeurs du paramètre d'ordre induites en Effet Kerr Optique sont largement assez faibles pour justifier cette approximation.*

6 - Conclusion

Parmi les causes possibles que nous venons de passer en revue, seule la contribution des fluctuations du paramètre d'ordre à l'énergie libre devrait conduire à un effet observable. Les mesures de Diffusion Rayleigh et de Biréfringence Magnétique publiées par STINSON et LITSTER {7} {8} montrent effectivement un accroissement anormal au voisinage de la transition, de l'intensité diffusée ou de la constante de Cotton - Mouton. L'écart semble être en bon accord avec ce que prévoit le calcul simplifié que nous avons repris au pargraphe 1).

Or les courbes II - 6 et II - 11 donnant $\frac{1}{B}$ en fonction de la température, indiquent un comportement qui est à l'opposé de celui observé par STINSON et LITSTER : au voisinage immédiat de T_K, il semble que l'accord soit convenable avec la loi de champ moyen en $(T-T^*)^{-1}$, où T^* est la température déterminée à partir de nos mesures de temps de relaxation. Au contraire, le désaccord s'accroît quand la température augmente.

Il est utile de se rappeler à ce niveau que l'adoption du modèle de LANDAU - DE GENNES consiste à ne prendre en compte que les fluctuations du paramètre d'ordre macroscopique pour décrire la réponse dumilieu à un champ électrique intense. Cette approximation est justifiée au voisinage de la transition vers l'état ordonné, là où ces fluctuations deviennent assez larges pour masquer tout autre mécanisme non critique pouvant être couplé au champ.

On peut donc imaginer que, l'amplitude des fluctuations du paramètre d'ordre décroissant considérablement lorsqu'on augmente la température, une contribution supplémentaire non critique apparaisse à température élevée. Nous allons dans la suite montrer comment ce genre d'hypothèse peut expliquer les résultats de nos mesures.

II - L'EXISTENCE PROBABLE D'UNE CONTRIBUTION SUPPLEMENTAIRE

1 - Aspect statique

Sur les figures IV - 3 et IV - 4, nous avons tracé B en fonction de $(T-T^*)^{-1}$, où la valeur de T^* est celle fournie par nos mesures du temps de relaxation de la biréfringence induite. On observe que les graphes obtenus sont très convenablement décrits par une fonction du type :

$$B = B_2 + b \frac{1}{T - T^*} \qquad (26)$$

$B_2 = 18$ et $b = 392$ (u.a.) avec $T^* = 40,5°C$ pour la série à $\lambda_A = 632,8$ nm

$B_2 = 4,5$ et $b = 244$ (u.a.) avec $T^* = 40,4°C$ pour la série à $\lambda_A = 441,6$ nm.

B_2 apparait donc comme la mesure d'un terme constant ou très peu dépendant de la température et $\frac{b}{T - T^*}$, comme l'amplitude de la réponse du milieu liée aux fluctuations du paramètre d'ordre.

Au voisinage de T^*, B_2 est négligeable devant $\frac{b}{T - T^*}$ et la variation de B en fonction de T est correctement décrite par la seule contribution prise en compte dans la description de LANDAU - DE GENNES du comportement prétransitionnel du milieu.

Aux températures élevées, $\frac{b}{T - T^*}$ est suffisamment affaibli pour démasquer le terme constant B_2 : B est supérieur à la valeur prévue par la loi de champ moyen.

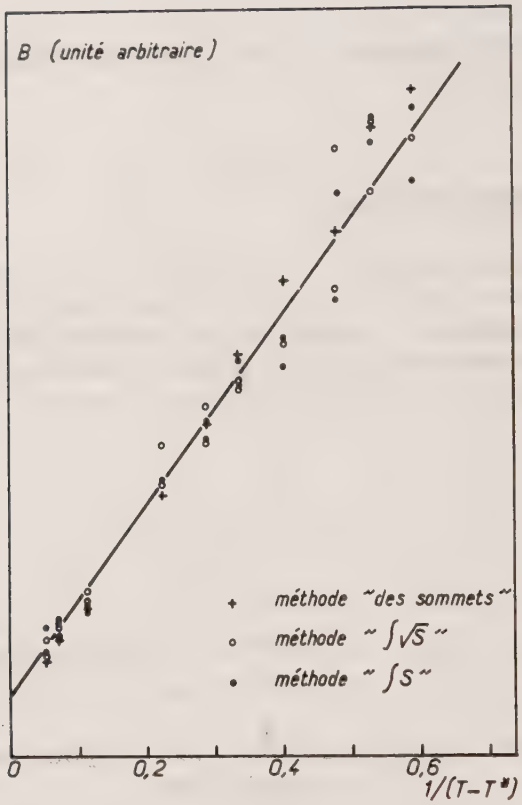


Fig. IV - 3 : Constante de Kerr en fonction de $\frac{1}{T-T^*}$. Série à λ_A = 632,8 nm. T^* = 40,5°C est fourni par les mesures du temps de relaxation en Effet Kerr optique

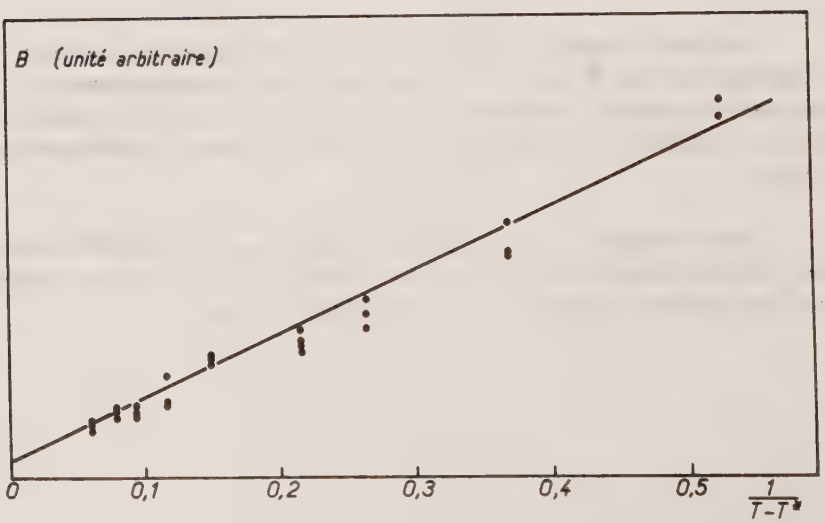


Fig. IV - 4 : Constante de Kerr en fonction de $\frac{1}{T-T^*}$ Série à λ_A = 441,6 nm. T^* = 40,4°C est fourni par les mesures du temps de relaxation en Effet Kerr optique

On remarque que les valeurs relatives de B_2 pour les deux cas de figures mentionnés, sont nettement différentes, bien que du même ordre de grandeur. Rappelons que notre échantillon a été repurifié entre nos deux séries de mesures. C'est pourquoi nous pensons que le rapport $\frac{B_2}{b}$ pourrait être une mesure du "vieillissement" du composé. Nous reviendrons sur cette conception au moment de l'interprétation microscopique que nous proposerons à la fin de ce chapitre.

Pour être cohérents, nous devons, en outre, rendre compte de ce que la présence de la contribution supplémentaire que nous avons imaginée ne mène pas à un désaccord des valeurs de τ avec ce que prévoit la théorie de champ moyen, et ce, sur tout le domaine de température exploité .

2 - Aspect dynamique

Soit :

• *B la constante de Kerr que nous mesurons, indifféremment par l'une des trois méthodes de dépouillement, qui rappelons - le, donnent les mêmes résultats.*

• *B_1 la constante de Kerr associée aux fluctuations du paramètre d'ordre . B_1 varie en fonction de T suivant :*

$$B_1 = \frac{b}{T - T^*}$$

• *τ_1 le temps de relaxation correspondant*

• *B_2 la constante de Kerr dûe à la contribution supplémentaire*

• *τ_2 le temps de relaxation correspondant.*

Nous écrivons donc la réponse du système sous la forme :

$$\frac{B}{\tau_1} y(t)\ e^{-\frac{t}{\tau_1}} = \frac{B_1}{\tau_1} y(t)\ e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{B_2}{\tau_2} y(t)\ e^{-\frac{t}{\tau_2}} \qquad (27)$$

La biréfringence induite est proportionnelle à la convolution :

$$\frac{B}{\tau_1} y(t)\ e^{-\frac{t}{\tau_1}} \otimes I_{IR}(t) \qquad (28)$$

Le traitement des données par la méthode "$\int\sqrt{s}$" (paragraphe III - 2) donne donc directement :

$$B = B_1 + B_2$$

soit

$$B = \frac{b}{T - T^*} + B_2 \qquad (26)$$

Nous retrouvons donc le type de fonction que nous avons utilisé au paragraphe précédent pour paramétrer les valeurs de B en fonction de la température.

La méthode des "sommets" (paragraphe III - 2) permet de relier constante de Kerr et temps de relaxation, mais sous une forme assez complexe, compte tenu de la convolution (28). Nous allons, dans une première approche, éliminer cette difficulté en assimilant $I_{IR}(t)$ à une impulsion de Dirac. Nous supposons donc :

$$\tau_1 \text{ et } \tau_2 >> \delta \qquad (29)$$

Dans ces conditions, d'après (27) et (28) :

$$\frac{B}{\tau_1} = \frac{B_1}{\tau_1} + \frac{B_2}{\tau_2}$$

est la relation fournie par les méthodes "des sommets". Il en résulte :

$$B = \frac{b}{T - T^*} + B_2 \frac{\tau_1}{\tau_2} \qquad (30)$$

Les deux méthodes précitées de traitement des données ayant fourni les mêmes résultats, les relations (26) et (30) impliquent :

$$\tau_1 = \tau_2$$

Il nous reste à examiner le cas où l'hypothèse (29) n'est pas remplie. L'anomalie qui fait l'objet de cette étude intervenant dès T = 45°C, c'est à dire sur une large gamme de températures où τ_1 est grand devant la largeur 2δ de l'impulsion inductrice, nous pourrons nous limiter au cas $\tau_2 << \tau_1$.

Ce cas de figure ne résiste cependant pas à l'argumentation simple suivante :

- *le sommet d'une fonction* $\frac{1}{\tau} y(t)\, e^{-\frac{t}{\tau}} \otimes e^{-\frac{t^2}{\delta^2}}$ *intervient pour une valeur* t_m *strictement positive de* t *et d'autant plus grande que* τ *est grand. A titre d'exemple, pour* $\delta = 13$ *ns :*

+ pour $\tau = 333$ ns , $t_m = 21,69$ ns

+ pour $\tau = 19,3$ ns , $t_m = 9,56$ ns

Rappelons que sur les enregistrements dont nous avons donné des exemples au chapitre précédent (fig. III - 1 et III - 2), l'impulsion inductrice et le signal de biréfringence induite sont séparés par une ligne à retard de 75 ns. Nous pouvons donc mesurer t_m, avec une précision que nous estimons être au pire de 4 ns. Il est remarquable que, dans tous les cas, nous avons trouvé des valeurs de t_m coïncidant, à l'incertitude près, avec celles que prévoient le calcul pour $\tau_1 = \tau_2$.

D'autre part, la valeur de B_2 mesurée par la méthode "$\int\sqrt{S}$ " représente la surface de $\int\sqrt{S_2(t)}$, $S_2(t)$ étant le signal que nous attribuons à la contribution supplémentaire. Pour des températures ne se situant pas au voisinage de T^*, les ordres de grandeur de B_1 et B_2 sont comparables. Par conséquent :

$$\max \sqrt{S_2(t)} \times \tau_2 \sim B_1$$

et pour $\tau_2 << \tau_1$:

$$\max \sqrt{S_2(t)} > \frac{B_1}{\tau_1}$$

Ainsi, au moins qualitativement, l'abscisse t_m du maximum devrait correspondre à un temps de relaxation beaucoup plus court que celui que nous avons mesuré. Et la contribution de constante de temps τ_2 devrait se manifester sous la forme d'un pic intense et étroit dominant la lente relaxation du signal principal. Il est clair qu'un tel effet n'apparait pas sur nos courbes (fig. III - 1 et III - 2).

Pour donner plus de précision au raisonnement qualitatif que nous venons de faire, nous avons fait tracer par l'ordinateur la courbe

$$S(t) = \left\{ \left[\frac{B_1}{\tau_1} y(t)\, e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{B_2}{\tau_2} y(t)\, e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right] \otimes I_{IR}(t) \right\}^2$$

pour $\delta = 13$ ns et pour différentes valeurs des temps τ_1 et τ_2.

L'exemple $\tau_1 = 250$ ns, $\tau_2 = 50$ ns est donné sur la figure IV - 5. Sur la figure IV - 5 (a), la courbe

$$S_1(t) = \left[\frac{B_1}{\tau_1} y(t) e^{-\frac{t}{\tau_1}} \otimes I_{IR}(t) \right]^2$$

est représentée en surimpression sur S(t) : on voit que les mesures du temps de relaxation par la méthode des largeurs à mi - hauteur conduiraient à des résultats nettement différents. Le logarithme de S(t) est tracé sur la figure IV-5(b): la réponse rapide se traduit par un affinement du maximum comme nous l'avions imaginé.

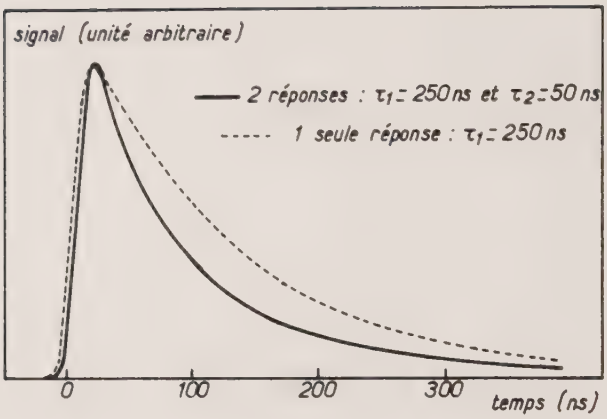


Fig. IV - 5(a) : Courbe calculée sur ordinateur représentant le signal d'Effet Kerr optique :

- avec 1 seul temps de relaxation : trait pointillé
- en présence d'une relaxation supplémentaire plus rapide : trait plein

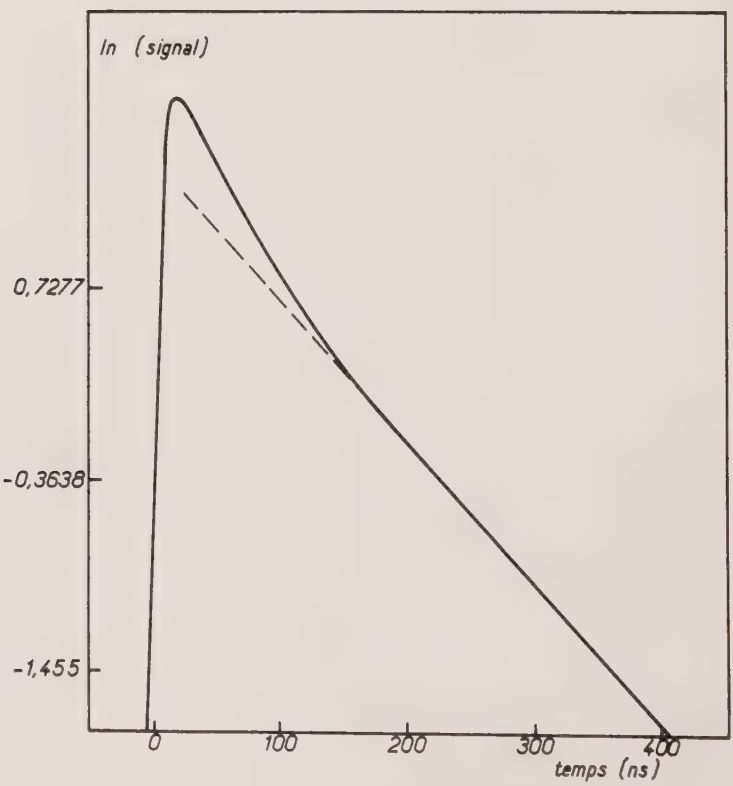


Fig. IV - 5 (b) : Logarithme du signal d'Effet Kerr optique en présence de deux contributions dont les temps de relaxation sont nettement différents : τ_4= 250 ns et τ_2 = 50 ns

Par conséquent, nous pensons avoir établi avec une précision suffisante que nos signaux de biréfringence induite correspondent à un temps de relaxation unique. La contribution supplémentaire que nous avons incriminée ne semble donc pas provenir d'un mécanisme rapide. Nous verrons à la fin de ce chapitre, comment nos conclusions peuvent cadrer avec la connaissance que nous avons de la structure microscopique des cristaux liquides en phase isotrope.

3 - Les résultats obtenus par d'autres chercheurs et venant à l'appui de notre hypothèse

a) Diffusion Rayleigh Dépolarisée dans la phase isotrope du NEMATEL 105

Des mesures de Diffusion Rayleigh Dépolarisée dans la phase isotrope du NEMATEL 105 ont été effectuées par P. MAELSTAF {60} . Les détails techniques sont indiqués dans le mémoire rédigé par l'auteur {60}. Nous nous bornerons donc à en rappeler les éléments essentiels :

- la longueur d'onde utilisée est celle de la raie verte du mercure : $\lambda = 541,6$ nm

- la température de l'échantillon est maintenue constante à l'aide d'une régulation pilotée par un thermomètre à quartz HEWLETT - PACKARD 2801-A. La précision estimée sur la température lue est $\pm 0,05°C$.

- L'appareil est calibré par comparaison : on remplace la cellule de NEMATEL 105 par une cellule identique contenant du toluène. On sait, en effet, que l'intensité diffusée par ce composé ne dépend pratiquement pas de la température (molécule atropique).

Désignons par R l'intensité dépolarisée diffusée. La figure IV - 6 montre les résultats obtenus par P. MAELSTAF sous la forme $\frac{T}{R}$ en fonction de T, c'est à dire celle

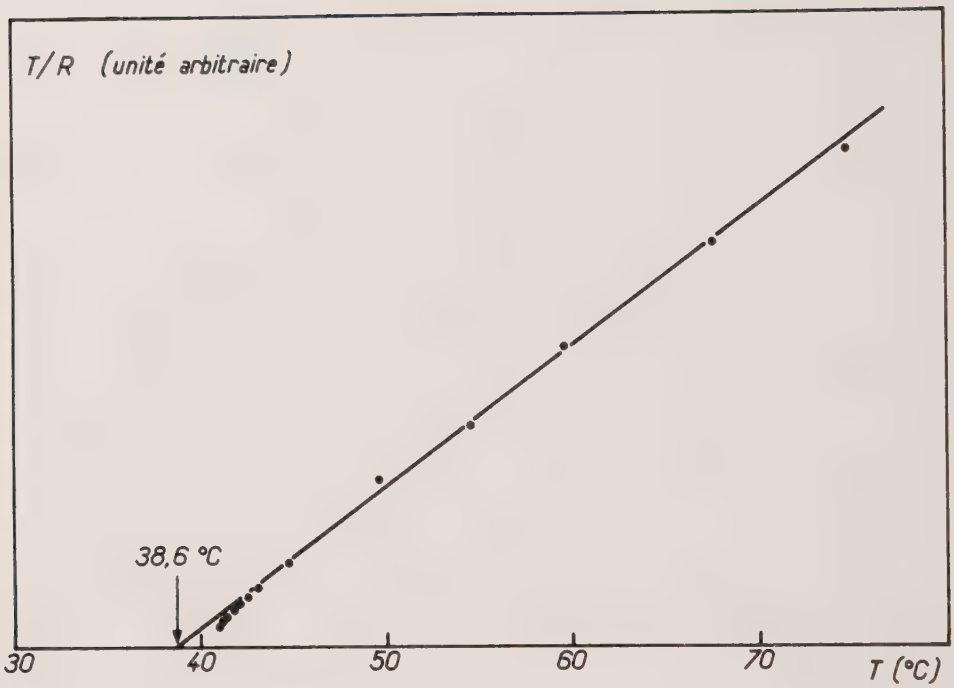


Fig. IV - 6 : Courbe $\frac{T}{R}$ en fonction de T tracée à partir des valeurs de l'Intensité Diffusée Dépolarisée mesurée par P. MAELSTAF

adoptée par STINSON et coll. {7} {8}. L'allure de la courbe est tout à fait conforme à ce qu'ont observé ces auteurs : pour les températures supérieures de 1°C ou plus à T_K, l'accord avec la loi de champ moyen semble correct, tandis qu'au voisinage de T_K, on observe un accroissement anormal de l'intensité diffusée, l'écart étant, semble - t - il, de l'ordre de ce que prévoit le calcul des effets prétransitionnels {7}.

On pourrait donc s'étonner à ce niveau de ce que nous ayons catégorié ces résultats comme venant à l'appui de notre hypothèse d'une contribution supplémentaire. En fait, l'interprétation des mesures de P. MAELSTAF sous la forme proposée par STINSON et LITSTER {7} mène à une valeur de T^* d'environ 38,6°C, tandis que celle déduite de la mesure du temps de relaxation de la biréfringence induite effectuée à la même époque et sur le même échantillon par R. LEFEBVRE et J.R. LALANNE {15} {72}, vaut 40,1°C. L'écart, 1,5°C , est bien entendu très supérieur à l'incertitude entachant la détermination de T^* dans chacune des deux expériences ($\Delta T^* < 0,2°C$).

Nous avons alors cherché si R pouvait être paramétré sous la forme d'une fonction linéaire de la variable $\frac{1}{T-T^*}$ où T^* est un paramètre adjustable :

$$R = a + c \frac{T}{T - T^*} \qquad (31)$$

Le calcul des moindres carrés, effectué par P. MAELSTAF, montre que la formule (31) représente très convenablement les variations de R en fonction de T et ce, sur toute l'étendue du domaine des températures exploitées (fig. IV - 7).

Les valeurs des paramètres a, c et T^* , correspondant au minimum de l'écart quadratique moyen, sont les suivantes :

$$a = 14 \qquad c = 1,80 \text{ (u.a.)} \quad \text{et} \quad T^* = 39,95°C$$

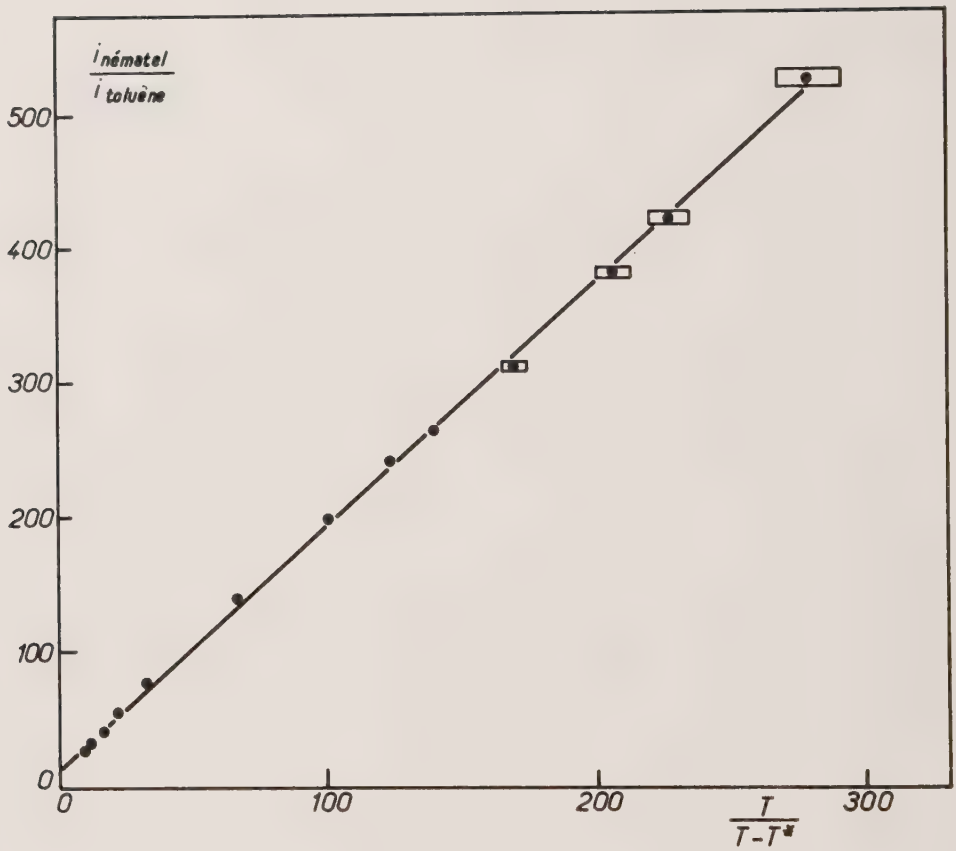


Fig. IV - 7 : Intensité Diffusée Dépolarisée en fonction de $\frac{T}{T-T^*}$.
La valeur de T^* est celle donnant la meilleure droite

Remarquons que les valeurs de T^* déduites d'une part de l'étude du temps de relaxation en Effet Kerr Optique, d'autre part en Diffusion de la Lumière par un paramétrage du type (31) , coïncident aux incertitudes près.

Ainsi, le travail de P. MAELSTAF montre que les résultats de la Diffusion Rayleigh Dépolarisée et de l'Effet Kerr Optique dans la phase isotrope du NEMATEL 105 peuvent être interprétés de la même façon : les variations de R et B sont celles prédites par le modèle de champ moyen, même au voisinage de la transition, à condition de prendre en compte l'existence d'une contribution supplémentaire, ne dépendant pratiquement pas de la température, et, de ce fait, non significative vis à vis du mécanisme responsable de l'ordre à longue portée qui apparait brutalement à la transition vers la phase nématique.

Dans cette même rubrique, signalons les très récentes mesures de Diffusion Rayleigh effectuées par C. STRAZIELLE et H.J. COLES {73} sur la phase isotrope du pentyl - cyanobiphenyl (5 C B), composé connu pour son excellente stabilité : les résultats obtenus par ces auteurs se prêtent, semble - t - il, à une interprétation dans le sens de la formule (31).

b) Les expériences d'Effet Kerr Statique et de Biréfringence Magnétique réalisées par J.C. FILIPPINI et Y. POGGI {20}

Comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre I, FILIPPINI et POGGI observent un bon accord de leurs mesures de constantes de Kerr B (effectuées sur des matériaux à anisotropie positive) et de Cotton - Mouton C avec la loi en $(T - T^*)^{-1}$, à condition que T n'excède pas une certaine température T_1, qui définit la limite supérieure de ce que ces auteurs appelent le "domaine de température des effets prétransitionnels dans la phase isotrope des cristaux liquides nématiques" {20}.

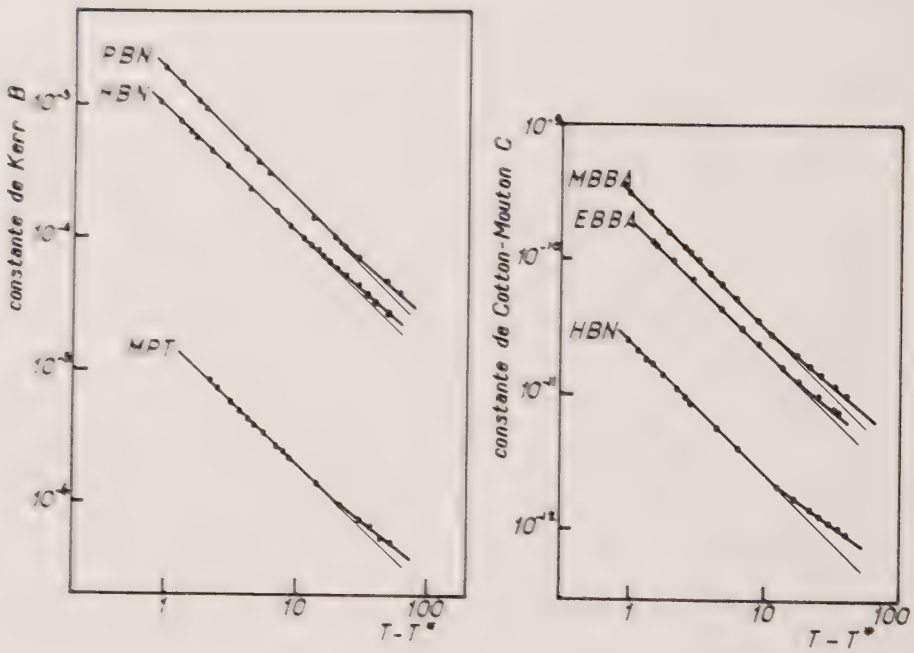


Fig. IV - 8 : Résultats de FILIPPINI et POGGI (réf. 20).

La validité de la loi de champ moyen est confirmée même au voisinage immédiat de la transition. En particulier, l'accroissement anormal des constantes de Kerr ou de Cotton-Mouton près de T_K, prévu par le calcul de STINSON et LITSTER {7} , n'est pas observé.

Toutefois, lorsque la température est supérieure à T_1, B et C décroissent moins vite que $(T-T^*)^{-1}$ (fig. IV - 8). FILIPPINI et POGGI interprètent le phénomène de la façon suivante : loin de T^* , l'ordre à courte portée qui préfigure la phase nématique est devenu très faible et le comportement du milieu tend vers celui des liquides ordinaires.

Les résultats expérimentaux et l'interprétation présentés par ces auteurs vont, donc, tout à fait dans le sens de nos propres conceptions.

4 - Une possible interprétation microscopique

A $T = T^* + 2°C$, c'est à dire au voisinage immédiat de la transition nématique - isotrope, B_2 vaut, selon l'expérience, 1/10 à 1/20 de B_1. La contribution supplémentaire correspond donc à une anisotropie de polarisabilité encore très élevée et de ce fait doit résulter d'un fort couplage orientationnel. B_2 étant pratiquement indépendant de la température au voisinage de la transition nématique - isotrope, il est clair que ce genre de couplage doit être qualitativement différent de celui dont résulte l'ordre nématique à longue distance qui apparaît brutalement en dessous de T_K.

Nous supposons donc que le couplage responsable de B_2 n'est pas sensiblement modifié au passage de la phase isotrope vers la phase nématique, et qu'il ne met en jeu qu'un nombre assez restreint de molécules, corrélées sur une distance nettement inférieure à la longueur de corrélation ξ des fluctuations du paramètre d'ordre au voisinage de T_K.

L'existence d'un tel couplage a pu être observée par absorption infrarouge {74} et surtout par les études de rayons X {75} {76} {77} qui ont été effectuées dans les phases smectiques, nématiques et isotropes de plusieurs composés cristaux liquides. Nous nous référons principalement aux conclusions de LEADBETTER et coll. {77}, qui ont travaillé sur les phases nématiques et isotropes de composés n'exhibant pas de phase smectique (MBBA, EBBA, 5CB et 7CB) et, par conséquent, dont le comportement du point de vue microscopique est probablement comparable à celui du NEMATEL 105. Ces auteurs ont montré que, localement, les molécules de ces composés étaient fortement couplées latéralement et très peu longitudinalement. En phase nématique, on mesure deux longueurs de corrélation : L_z suivant l'axe de la texture, L_r perpendiculairement. Dans le cas du MBBA, L_z tend vers la longueur moléculaire lorsqu'on augmente la température. L_r par contre ne dépend guère de la température et vaut environ cinq fois la largeur moléculaire. Fait remarquable, ce couplage latéral des molécules est inchangé lorsqu'on élève la température au-dessus de la transition nématique - isotrope : la structure nématique locale est préservée en phase isotrope.

Un tel agencement local n'est pas spécifique des cristaux liquides; l'ordre local à très courte distance dans les liquides ordinaires est une réalité bien connue.

L'adjectif **CYBOTACTIQUE** (κυβος: cube , ταξις : mise en ordre) a été proposé en 1927 par STEWART et MORROW qui ont observé ces groupements de molécules dans le cas des acides gras et des alcools aliphatiques {78} {79}.

Ce vocable a été repris depuis par DE VRIES {76}, qui l'applique plus spécifiquement aux phases nématiques de cristaux liquides smectogènes, où l'ordre local préfigure l'ordre smectique. Il s'agit là d'une utilisation restrictive de la notion définie par STEWART et MORROW, qui nous parait également convenir à la description de l'ordre à très courte distance dans la phase isotrope du NEMATEL 105.

Un groupement cybotactique ne doit pas être considéré comme une microstructure cristalline figée {78} mais plutôt comme résultant d'une fluctuation de la configuration orientationnelle des molécules, caractérisée par une durée de vie τ_c et une longueur de corrélation ξ_c.

C'est à ce genre de fluctuation que nous proposons d'attribuer la constante de Kerr B_2 : celle - ci, comme la structure cybotactique observée aux rayons X {77} ne sont pas sensiblement modifiées lorsqu'on élève la température dans un intervalle d'une dizaine de degrés au dessus de T_K.

Il nous reste à rendre compte de ce que nous n'avons observé qu'un seul temps de relaxation, τ, attribué aux fluctuations à longue distance du paramètre d'ordre. L'interprétation, à ce niveau, nous parait nécessiter l'hypothèse supplémentaire suivante : la durée de vie τ_c d'une fluctuation cybotactique doit être longue devant τ. Dans ces conditions, la structure cybotactique est stable pendant le temps de disparition de l'ordre induit dans le milieu par le champ électrique.Il est alors permis de parler de réorientation de groupes cybotactiques et on conçoit que leur cinétique est entièrement gouvernée par les fluctuations de l'ordre à longue distance.

A notre avis, la contribution cybotactique à la constante de Kerr ou à l'intensité diffusée doit être à peu près constante d'un échantillon à l'autre du même composé.

Il est probable , au contraire, que l'amplitude de la réponse dûe aux fluctuations du paramètre d'ordre macroscopique, c'est à dire aux corrélations moléculaires à plus longue distance, doit être sensible à la qualité chimique de l'échantillon ; des impuretés, même en faible concentration, devant limiter le nombre des molécules corrélées.

Ces remarques semblent pouvoir expliquer convenablement le fait que la contribution supplémentaire cybotactique apparaisse plus ou moins nettement d'une expérience à l'autre, effectuées pourtant sur la même substance chimique.

La différence la plus frappante à ce sujet est celle qui apparait dans le cas du MBBA entre les résultats de J.PROST et J.R. LALANNE {15} et ceux de WONG {16}. Rappelons que ces derniers n'ont pas observé d'écart à la loi en $(T-T^*)^{-1}$, et ce sur une vingtaine de degrés au dessus de la transition.

Les valeurs de la constante de Kerr mesurées par ces deux équipes pour $T = T^* + 1$ sont respectivement :

$B = 0,33 \cdot 10^{-4}$ (u.e.s.) (PROST {29})

$B = 1,5 \cdot 10^{-4}$ (u.e.s.) (WONG {16})

Il semble donc que WONG et SHEN aient disposé d'un composé dont l'amplitude de la réponse liée aux fluctuations du paramètre d'ordre était bien plus grande que celle mesurée par PROST et LALANNE. Alors que la comparaison des températures de transition (respectivement 42,5 et 44°C) pouvait laisser penser que l'échantillon de PROST et LALANNE était de "meilleure qualité" que celui de WONG et SHEN.

De la même façon, après la purification de notre échantillon entre nos deux séries de mesures, l'amplitude relative de la contribution cybotactique semble avoir diminué de moitié. Et pourtant, la valeur de T_K n'a pas augmenté.

Enfin, remarquons que les rapports $\frac{c}{T}$ (formule (31)) et $\frac{b}{B_2}$ (formule (26)) pour la série à $\lambda_A = 441,6$ nm sont peu différents (respectivement ~ 40 et ~ 54) : dans les deux cas, l'échantillon avait été récemment purifié.

Il est regrettable que nous n'ayons pas mesuré les valeurs absolues de la constante de Kerr du NEMATEL 105 immédiatement avant et après la purification de notre échantillon : leur comparaison, dont l'importance ne nous était pas apparue clairement à l'époque, aurait sans doute permis une mise à l'épreuve plus décisive de notre interprétation.

5 - Conclusion

Le comportement que nous avons initialement qualifié "d'anormal" de la constante de Kerr du NEMATEL 105 nous parait être en définitive la conséquence d'une propriété universelle de tous les composés nématogènes, commune à leurs phases isotrope et nématique : l'existence d'un ordre local "cybotactique" très stable et peu dépendant de la température.

Au - delà d'une certaine température, variable d'un échantillon à l'autre et probablement lié à sa pureté, la contribution cybotactique aux fluctuations d'indice du milieu cesse d'être négligeable devant celle, dominante au voisinage de la transition nématique - isotrope, des fluctuations du paramètre d'ordre macroscopique.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de mettre en oeuvre des disciplines aussi variées que la théorie de la réponse linéaire, la théorie de Landau des transitions de phase, l'Optique Non Linéaire et la Résonance Magnétique Nucléaire.

Sur le plan technique, nous avons mis au point un laser à verre dopé au néodyme, déclenché par absorbant saturable, délivrant une onde monomode transverse et longitudinale, d'une puissance d'environ 100 kW, très reproductible et particulièrement bien adaptée aux besoins de l'Effet Kerr Optique.

Nous avons d'autre part, apporté un soin particulier à la critique et au choix de nos méthodes de dépouillement et, corrélativement, confirmé la validité des deux techniques d'analyse utilisées par PROST et LALANNE d'une part, par WONG et SHEN d'autre part.

Sur le plan fondamental, nous avons montré qu'au voisinage de la transition vers l'état nématique, la réponse d'une phase isotrope de cristal liquide à un champ électrique intense est correctement décrite par le modèle de LANDAU-DE GENNES des fluctuations du paramètre d'ordre macroscopique et confirmé la valeur 1 du coefficient critique α prévue par la théorie de champ moyen.

Par contre, nous avons observé aux températures élevées un écart par excès de la constante de Kerr à la loi en $(T-T^*)^{-1}$ et, par conséquent, confirmé qualitativement *"l'anomalie"* constatée par PROST et LALANNE.

Nous avons proposé une interprétation microscopique qualitative du phénomène, selon laquelle des fluctuations de l'ordre à très courte distance, liées à la structure **CYBOTACTIQUE** mise en évidence par les rayons X, se manifestent par une contribution peu dépendante de la température et venant s'a -

jouter à celle des fluctuations du paramètre d'ordre macroscopique, dominante près de la température de transition isotrope-nématique.

Nous avons montré que le temps de relaxation τ de la biréfringence induite varie conformément à la loi de champ moyen $\frac{\nu}{a}(T-T^*)^{-1}$ pour toutes les températures auxquelles nous avons effectué nos mesures : nous en avons conclu que le temps de corrélation des fluctuations cybotactiques est long devant celui des fluctuations du paramètre d'ordre, que nous avons identifié à τ.

Enfin, nous avons proposé un modèle simple pour interpréter nos mesures du temps de relaxation longitudinal T_1 en Résonance Magnétique Nucléaire : $\frac{1}{T_1}$ est la somme d'une contribution intermoléculaire gouvernée par la diffusion translationnelle, et d'une contribution intramoléculaire, dont le temps caractéristique est convenablement représenté par celui des fluctuations du paramètre d'ordre.

Cette étude doit convaincre le lecteur de la complexité des phénomènes orientationnels moléculaires **COOPERA - TIFS** au sein des phases isotropes des nématogènes. Mais elle ne présume en rien de l'existence probable de phénomènes orientationnels **INDIVIDUELS**, beaucoup plus rapides, que les ondes laser picoseconde permettent maintenant de révéler en temps réel.

Leur mise en évidence et leur étude pourraient faire l'objet d'un futur mémoire.

REFERENCES

1 - G.H. BROWN, J.W. DOANE and V.D. NEFF, *CRC Critrical Reviews in Solid State Sciences, 1970, 1, 303*

2 - D. LIPPENS, J.P.PARNEIX et A. CHAPOTON, *J. de Phys. 38, 1465 (1977)*

3 - P. BORDEWIJK and W.H. DE JEU, *J. Chem. Phys. 68, 116 (1978)*

4 - P.G. DE GENNES, *Phys. Lett. A 30, 454 (1969) et Mol. Cryst. Liq. Cryst. 12, 193 (1971)*

5 - L.D. LANDAU, *Collected Papers of L.D. Landau, édité par TER HAAR (D.), (Gordon and Breach, New York, 1965), 193*

6 - J.D. LITSTER and T.W. STINSON, *J. Appl. Phys. 41, 996 (1970)*

7 - T.W. STINSON and J.D. LITSTER, *Phys. Rev. Lett. 25; 503 (1970)*

8 - T.W. STINSON, J.D. LITSTER and N.A. CLARK, *J. de Phys. Coll. C1 Suppl. N 2-3, 33, C1-69 (1972)*

9 - T. KEYES and D. KIVELSON, *J. Chem. Phys. 56, 1057 (1972)*

10 - P.N. BUTCHER, *Non Linear Optical Phenomena, University Engineering Publications, Columbus, Ohio, (1965)*

11 - S. KIELICH, J.R. LALANNE et F.B. MARTIN, *J. de Phys. Coll. C1-191, 33 (1972)*

12 - W. MAIER, A. SAUPE, *Z. Natürforsch, 14 a, 882 (1959)*

13 - W. MAIER, A. SAUPE, *Z. Natürforsch, 15 a, 287 (1960)*

14 - R. LEFEBVRE, *Thèse de Docteur - Ingénieur, Bordeaux (1975), n° d'ordre 223*

15 - J. PROST and J.R. LALANNE, *Phys. Rev. A 8, 2090, (1973)*

16 - G.K.L. WONG and Y.R. SHEN, *Phys. Rev. A 10, 1277, (1974)*

17 - J.R. LALANNE, *Phys. Lett. A 51, 74, (1975)*

18 - E.G. HANSON, Y.R. SHEN, G.K.L. WONG, *Phys. Rev. A 14, 1281 (1976)*

19 - M. SCHADT, *J. Chem. Phys., 67, 210 (1977)*

20 - J.C. FILIPPINI et Y. POGGI, *J. de Phys. Lett. 37, L 17, (1976)*

21 - W. MAIER and G. MEIER, *Z. Natürforsch. 16 a, 262, (1961)*

et,

T. BISCHOFBERGER, ROBERT YU and Y.R. SHEN, *Mol. Cryst. Liq. Cryst., 43, 287 (1977)*

22 - W.N. TSVETKOV and E.I. RYUMTSEV, *Sov. Phys. Crystall., 13, 225,(1968)*

23 - J.C. FILIPPINI and Y. POGGI, *J. de Phys. Lett. 35, L 99, (1974)*

24 - J.C. FILIPPINI and Y. POGGI, *J. de Phys. Coll. C1, Suppl. N3, 36, C1 - 137 (1975)*

25 - M. SCHADT and W. HELFRICH, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 17, 355 (1972)*

26 - A.R. JOHNSTON, *J. Appl. Phys., 44, 2971, (1973)*

27 - P. MARTINOTY, S. CANDAU and F. DEBEAUVAIS, *Phys. Rev. Lett., 27, 1123 (1971)*

28 - P. MARTINOTY, F. KIRY, S. NAGAI, S. CANDAU and F. DEBEAUVAIS, *J. de Phys., 38, 159 (1977)*

29 - J. PROST, *Thèse de Doctorat d'Etat - Bordeaux (1973) n° d'ordre 392*

30 - K.H. DREXHAGE and U.T. MÜLLER-WESTERHOFF, *IEEE J. Quantum Electron. QE-8, 759 (1972)*

31 - D. MADGE, B.A. BUSHAW and M.W. WINDSOR, *IEEE J. Quantum Electron. QE-10, 394 (1974)*

32 - A.G. FOX and TINGYE LI, *The Bell System Technical Journal XL, 645 (1961)*

33 - H. KOGELNIK and T. LI, *Appl. Opt., 5, 1550 (1966)*

34 - W.R. SOOY, *Appl. Phys. Lett., 7, 36 (1965)*

35 - J.E. BJORKHOLM and R.H. STOLEN, *J. Appl. Phys., 39, 4043 (1968)*

36 - V. DANEU, C.A. SACCHI and O. SVELTO, *IEEE J. Quantum Electron. QE-2, 290 (1966)*

37 - D. RÖSS, *Lasers, Light amplifiers and oscillators, Edité par O.S. Heavens - Academic Press, London and New York*

38 - M. HERCHER, *Appl. Phys. Lett., 7, 39, (1965)*

39 - H.W. MOCKER, *Appl. Phys. Lett., 7, 270, (1965)*

40 - G. PETITE, *J. of Appl. Phys., 46, 3462, (1975)*

41 - B.H. SOFFER and B.B. MAC FARLAND, *Appl. Phys. Lett. 8, 166 (1966)*

42 - G.H. HEILMEIER, *Scientific American, 100, April (1970)*

43 - H. GASPAROUX, J.R. et P. LALANNE, S. FOURCADE, *Bull. Union des Physiciens 585, (Juin 1976)*

44 - M.M. T. TOY and Y.R. SHEN, *IEEE J. Quantum Electron. QE-9, 409 (1973)*

45 - G.K.L. WONG and Y.R. SHEN, *Phys. Rev.Lett., 32, 527 (1974)*

46 - E.G. HANSON, Y.R. SHEN and G.K.L. WONG, *Opt. Comm.* 20, 45, (1977)

47 - C. CAZEAUX, *Thèse de Docteur - Ingénieur Bordeaux (1972) n° d'ordre 177*

48 - E.L. HAHN, *Phys. Rev.* 80, 4, 580 (1950)

49 - P. PAILLETTE, *Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1969) n° CNRS A.O. 2906*

50 - G. MOUROU and M.M. MALLEY, *Opt. Commun.* 13, 412 (1975)

51 - F.B. MARTIN, *Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux (1973) n° d'ordre 407*

52 - R. SERVANT, *J. Phys. Radium* 11, 153 (1950)

53 - G. DEZELIC, *J. Chem. Phys.* 45, 185 (1966)

54 - J.R. LALANNE, F.B. MARTIN and P. BOTHOREL, *J. Colloid and Interface Science*, 39, 601, (1972)

55 - B. MARTIN, *Thèse de Docteur - Ingénieur Bordeaux (1977) n° d'ordre 261*

56 - H.E.J. NEUGEBAUER, *Canadian Journal of Physics*, 32, 1 (1954)

57 - J. SHASHIDHARA PRASAD and H.S. SUBRAMHANYAM, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 33, 77, (1976)

58 - M.F. VUKS, *Optics and Spectroscopy*, 20, 361 (1966)

59 - R.G. HORN, *J. de Phys.*, 39, 105 (1978)

60 - P. MAELSTAF, *Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux (1978) n° d'ordre 579*

61 - J.R. LALANNE, B. MARTIN, B. POULIGNY and S. KIELICH, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 42 153 (1977)

62 - A. PINES, D.J. RUBEN and S. ALLISON, *Phys. Rev. Lett.*, 33, 1002 (1974)

63 - E.G. HANSON and Y.R. SHEN, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *36*, *193 (1976)*

64 - W.H. DE JEU and W.A.P. CLAASSEN, *J. Chem. Phys.*, *68*, *102 (1978)*

65 - A. ABRAGAM, *Les principes du magnétisme nucléaire, p. 303, Bibliothèque des Sciences et Techniques nucléaires , Presses Universitaire de France*

66 - B. DELOCHE, J. CHARVOLIN, L. LIEBERT and S. STRZELECKI, *J. de Phys., Suppl. Fasc. 3, C1-21 (1975)*

67 - F. VOLINO, A.J. DIANOUX, R.E. LECHNER and H. HERVET, *J. de Phys. Suppl. Fasc. 3, C1-83 (1975)*

68 - B. CABANE and W.G. CLARK, *Phys. Rev. Lett. 25, 91 (1970)*

69 - B. CABANE, *Advan. Mol. Relaxation Processes, 3, 341 (1972)*

70 - K.F. REINHART, R. SEELINGER, V. GRAF and F.NOACK, *Cristaux Liquides, 7eme Congrès International CP 37, Bordeaux (Juillet 1978)*

71 - C.P. FAN and M.J. STEPHEN, *Phys. Rev. Lett. 25, 500 (1970)*

72 - P. BOTHOREL, J.R. LALANNE, P. MAELSTAF, B. POULIGNY, *J. Colloïd and Interface Sci., 63, 178 (1978)*

73 - H.J. COLES, *Communication privée*

74 - J. BULKIN and W.B. LOK, *J. Phys. Chem., 77(3) (1973), 326*

75 - I.G. CHISTYAKOV and W.M. CTIAICHOWSKY, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 7 (1969) 269*

76 - A. DE VRIES, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 10 (1970), 219

77 - A.J. LEADBETTER, R.M. RICHARDSON and C.N. COLLING, *J. de Phys. Suppl. au n°3, Tome 36, C1-37 (1975)*

78 - G.W. STEWART and R.M. MORROW, *Phys. Rev.* 30, 232 (1927)

79 - R.M. MORROW, *Phys. Rev.* 31, 10 (1928)

ANNEXE

THEOREME DE FLUCTUATION - DISSIPATION

Nous indiquons, ici, une démonstration du théorème de fluctuation - dissipation en Mécanique Quantique. Nous en tirerons, par la suite, son expression classique, plus connue sous le nom de théorème de NYQUIST.

Soit un système que nous souhaitons caractériser par la valeur moyenne d'une observable A que nous supposons :

- indépendante du temps (en représentation de Schrödinger)

- de valeur moyenne nulle à l'équilibre thermique :

$$\langle A \rangle_{eq.} = 0$$

Le cas échéant, on se ramènera à cette hypothèse par le choix de $A - \langle A \rangle_{eq.}$ pour observable.

Soit H_0 l'hamiltonien du système à l'équilibre. Appliquons une perturbation $h(t) = - a(t).B$, où $a(t)$ est un scalaire et B un opérateur indépendant du temps. Nous allons dans une première partie calculer la valeur moyenne de A sous l'action de h, au premier ordre en h, c'est à dire dans l'approximation d'une réponse linéaire.

1) Théorie de la réponse linéaire

Soit ρ l'opérateur densité du système. $\langle A \rangle$ est donné par la trace de ρA :

$$\langle A \rangle = Tr\ \rho\ A$$

et à l'ordre 1 en h :

$$\langle A \rangle^{(1)} = \mathrm{Tr}\ \rho^{(1)}\ A$$

Rappelons que cette expression ne dépend pas de la représentation et que ce genre de calcul est grandement simplifié si l'on choisit de travailler en représentation d'interaction. On a alors :

$$\langle A \rangle = \mathrm{Tr}\ \rho_I^{(1)}\ A_I = \rho_{Irs}^{(1)}\ A_{Isr}$$

et $\rho_I^{(1)}$ est simplement donné par :

$$ih\ \rho_I^{(1)} = \int_0^t \left[h_I(t'), \rho_I^{(o)}\right] dt'$$

où $\rho^{(o)}$ est l'opérateur densité à l'équilibre thermique. On en déduit la valeur moyenne de A à l'instant t :

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \mathrm{Tr} \left[\rho_I^{(o)} A_I(t) h(t') - \rho_I^{(o)} h(t') A_I(t)\right] dt'$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_0^t \left\langle \left[A_I(t),\ B_I(t')\right] \right\rangle_{eq.}\ a(t')dt'$$

Posons alors :

$$R_{AB}(t,t') = \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[A_I(t),\ B_I(t') \right] \right\rangle_{eq.} \cdot y(t-t')$$

où y(t) désigne la fonction échelon de Heavyside. Par conséquent :

$$\langle A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{AB}(t,t')\ a(t')\ dt'$$

On reconnait là, l'expression habituelle d'une réponse linéaire, où $R_{AB}(t,t')$ est la réponse impulsionnelle du système.

Nous voyons donc que nous pouvons relier cette fonction réponse à la valeur moyenne du commutateur $[A_I(t), B_I(t')]$ à l'équilibre, c'est à dire à un calcul de corrélation entre A et B à l'équilibre.

2) Fluctuations à l'équilibre

Soit :

$$S_{AB}(t,t') = \langle A_I(t)\ B_I(t') \rangle_{eq.}$$

$$= \mathrm{Tr}\ \rho_I^{(o)}\ A_I(t)\ B_I(t')$$

L'opérateur densité à l'équilibre est donné par :

$$\rho^{(o)} = \frac{e^{-\beta H_o}}{Z}$$

où Z est la fonction de partition du système et $\beta = \frac{1}{kT}$

D'autre part :

$$\rho^{(o)} = \rho_I^{(o)} \qquad A_I(t) = e^{i\frac{H_o t}{h}} \, A \, e^{-i\frac{H_o t}{h}}$$

$$B_I(t) = e^{i\frac{H_o t}{h}} \, B \, e^{-i\frac{H_o t}{h}}$$

Par suite :

$$S_{AB}(t,t') = \frac{1}{Z} \, Tr \left\{ e^{\left[-\beta + \frac{i}{\hbar}(t-t')\right] H_o} \, A \, e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t') H_o} \, B \right\}$$

Cette expression montre que $S_{AB}(t,t')$ ne dépend que de $\tau = t-t'$. Par suite :

$$S_{AB}(t,t') = S_{AB}(\tau) = \frac{1}{Z} \, Tr \left[e^{-\beta H_o} \, B_I(o) \, A_I(\tau + i\beta h) \right]$$

soit :

$$S_{AB}(\tau) = S_{BA}(-\tau - i\beta\hbar)$$

D'autre part :

$$R_{AB}(t,t') = \frac{i}{\hbar}\left[S_{AB}(t,t') - S_{BA}(t',t)\right] y(t-t')$$

$$= \frac{i}{\hbar}\left[S_{AB}(\tau) - S_{BA}(-\tau)\right] y(\tau)$$

et par conséquent,

$$R_{AB}(\tau) = \frac{i}{\hbar}\left[S_{AB}(\tau) - S_{AB}(\tau - i\beta h)\right] y(\tau)$$

Nous avons donc établi la relation entre la réponse impulsionnelle du système et ses fluctuations à l'équilibre.

3) Limite classique : théorème de Nyquist

On obtient la limite classique des valeurs moyennes calculées plus haut en faisant tendre $\hbar$ vers 0.

Ainsi :

$$R_{AB}^{cl.}(\tau) = \lim_{\hbar \to 0} \frac{i}{\hbar}\left[S_{AB}(\tau) - S_{AB}(\tau - i\beta h)\right] y(\tau)$$

soit :

$$R_{AB}^{cl.}(\tau) = -\beta \frac{dS_{AB}^{cl.}}{d\tau} y(\tau) = -\beta \langle \dot{A}(t)\, B(t') \rangle\, y(t-t')$$

relation qui constitue le théorème de Nyquist.

Soit :

$$R_{AB}^{cl.}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau} R_{AB}^{cl.}(\tau)\, d\tau$$

Donc :

$$R_{AB}^{cl.}(\omega) = -\beta \int_{0}^{+\infty} e^{i\omega\tau} \frac{dS_{AB}^{cl.}}{d\tau} d\tau$$

$$= -\beta \left[e^{i\omega\tau} S_{AB}^{cl.}(\tau) \Big|_{0}^{+\infty} - i\omega \int_{0}^{+\infty} e^{i\omega\tau} S_{AB}^{cl.}(\tau) d\tau \right]$$

et :

$$\left[R_{AB}^{cl.}(\omega) \right]^{*} = R_{AB}^{cl.}(-\omega) = -\beta \left[e^{-i\omega\tau} S_{AB}^{cl.}(\tau) \Big|_{0}^{+\infty} + i\omega \int_{0}^{+\infty} e^{-i\omega\tau} S_{AB}^{cl.}(\tau) d\tau \right]$$

d'où :

$$\boxed{\text{Im}\, R_{AB}^{cl.}(\omega) = R''^{cl.}_{AB}(\omega) = \beta\omega\, \text{Re} \int_{0}^{+\infty} e^{i\omega\tau} S_{AB}^{cl.}(\tau)\, d\tau}$$

Si l'on suppose de plus que la fonction de corrélation $S^{cl.}_{AB}(\tau)$ est invariante par renversement du temps, c'est à dire que $S^{cl.}_{AB}(\tau) = S^{cl.}_{AB}(-\tau)$, le spectre de $S^{cl.}_{AB}$ est réel et

$$R''^{cl.}_{AB}(\omega) = \frac{1}{2}\beta\omega \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau}\, S^{cl.}_{AB}(\tau)\, d\tau$$

$$= \frac{1}{2}\beta\omega\, S^{cl.}_{AB}(\omega)$$

expression qui constitue le théorème de fluctuation-dissipation classique et qui relie l'énergie dissipée à la fréquence ω pour exciter A par l'intermédiaire de B, à l'amplitude des corrélations entre A et B à cette même fréquence et en l'absence de perturbation.

4) Généralisation : modes spatiaux

En général, la perturbation h représente l'énergie communiquée à un volume Ω d'échantillon, à l'intérieur duquel A, B et le champ conjugé de B peuvent varier. Dans ce cas, h est donné par :

$$h = -\int_{\Omega} a(r,t)\, B(r)\, d^3r$$

et, par conséquent :

$$A(r,t) = -\beta \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int_{\Omega} d^3r\, a(r',t') \langle \dot{A}(r,t)\, B(r',t') \rangle_{eq.}\, y(t-t')$$

Si on fait l'hyptohèse d'invariance par translation sur r, $\langle \dot{A}(r,t)\ B(r',t') \rangle$ ne dépend que de r-r' et t-t', et l'expression ci - dessus est le produit de convolution :

$$a(r,t) \otimes R_{AB}^{cl.}(r,t) = \langle A(r,t) \rangle$$

avec

$$R_{AB}^{cl.}(r,t) = -\beta \langle \dot{A}(r,t)\ B(0,0) \rangle_{eq.} y(t)$$

Effectuons une transformation de Fourier spatiale :

$$A(q,t) = a(q,t)\ .\ R_{AB}^{cl.}(q,t)$$

$$R_{AB}^{cl.}(q,t) = \int_{\Omega} d^3r\ e^{-iqr}(-\beta)\ \langle \dot{A}(r,t)\ B(0,0) \rangle_{eq.} y(t)$$

Désignons par A(q,t) et B(q,t) les transformées de Fourier spatiales de A(r,t) et B(r,t). En intégrant sur Ω les deux membres de l'équation précédente, on trouve :

$$R_{AB}^{cl.}(q,t) = \frac{1}{\Omega}\ (-\beta)\ \langle \dot{A}(q,t) B(-q,0) \rangle_{eq.}\ y(t)$$

et, par conséquent :

$$A(q,t) = \frac{-\beta}{\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ \ a(q,t)\ \langle \dot{A}(q,t)\ B(-q,0) \rangle_{eq.} y(t)$$

ou encore :

$$A(q,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt'\ a(q,t')\ R_{AB}(q,t-t')\ dt'$$

C'est cette expression que nous utilisons dans le chapitre introductif à propos de l'Effet Kerr Optique.

Vu et approuvé
Bordeaux le
Le Président de l'Université
de Bordeaux I

Centre de Recherche Paul PASCAL
Service Reprographique
Domaine Universitaire
33405 TALENCE